LA

PLATINOTYPIE,

EXPOSÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE

D'UN

PROCÉDÉ PHOTOGRAPHIQUE AUX SELS DE PLATINE

PERMETTANT D'OBTENIR RAPIDEMENT
DES ÉPREUVES INALTÉRABLES,

PAR

M. Joseph PIZZIGHELLI,
Capitaine

M. le Baron HÜBL,
Lieutenant en premier

OUVRAGE HONORÉ DE LA MÉDAILLE D'OR VOIGTLÄNDER
ET ÉDITÉ PAR LES SOINS

DE LA

SOCIÉTÉ PHOTOGRAPHIQUE DE VIENNE.

TRADUIT DE L'ALLEMAND
Par M. Henry GAUTHIER-VILLARS

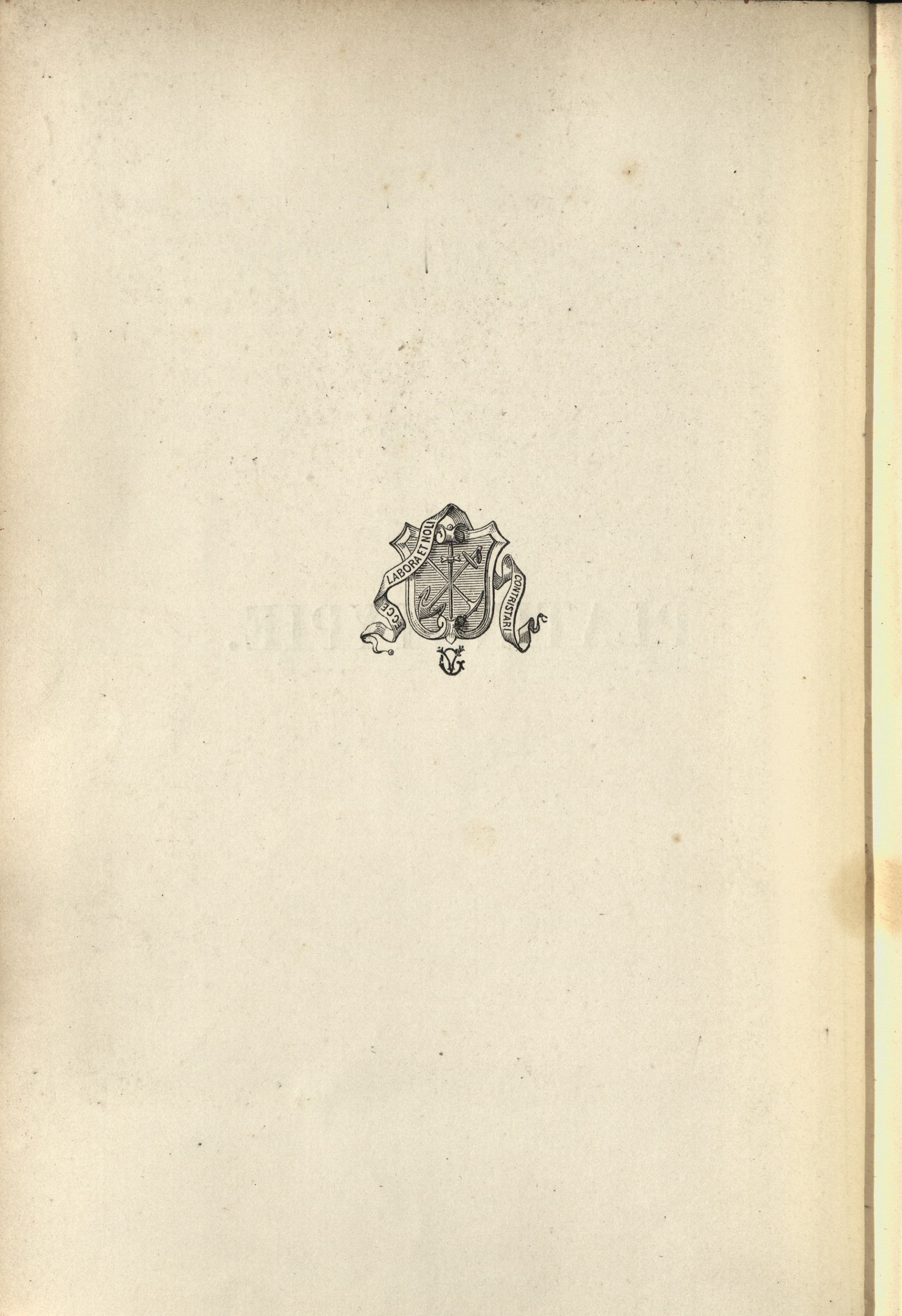
PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55

1883

J Hanmer

1883.

LA
PLATINOTYPIE.


ECCE LABORA ET NOLI CONTRISTARI



LA

PLATINOTYPIE,

EXPOSÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE

D'UN

PROCÉDÉ PHOTOGRAPHIQUE AUX SELS DE PLATINE

PERMETTANT D'OBTENIR RAPIDEMENT
DES ÉPREUVES INALTÉRABLES,

PAR

M. Joseph PIZZIGHELLI,
Capitaine

M. le Baron HÜBL,
Lieutenant en premier

OUVRAGE HONORÉ DE LA MÉDAILLE D'OR VOIGTLÄNDER
ET ÉDITÉ PAR LES SOINS
DE LA
SOCIÉTÉ PHOTOGRAPHIQUE DE VIENNE.

TRADUIT DE L'ALLEMAND
Par M. Henry GAUTHIER-VILLARS

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55

1883

AVANT-PROPOS.

En guise d'avant-propos, nous croyons devoir donner à nos lecteurs le texte du rapport présenté par la Commission d'examen instituée pour décerner le prix Voigtländer :

La Commission chargée, par l'Assemblée générale du 2 mai, d'examiner le Traité intitulé *Platine* déclare que l'ouvrage soumis à son appréciation lui a semblé à la fois complet et précis ; le procédé qui y est décrit dans tous ses détails est exposé avec tant de clarté que tout photographe ou amateur quelque peu versé dans l'étude de la Chimie photographique pourra l'appliquer facilement. Les détails et les améliorations apportés par les auteurs à des méthodes déjà connues, constituent, de l'avis de la Commission, un notable progrès. De plus, la Commission a expérimenté, dans l'atelier du docteur Szekely, les procédés qui sont exposés dans cet ouvrage et qui ont donné des résultats supérieurs à tout ce que l'on avait jusqu'alors obtenu ; la même constatation a été faite par M. Angerer et le docteur Szekely, à la suite d'expériences particulières.

A la suite de l'examen de ce Traité, à la suite des expériences qui ont été faites, la Commission vous propose *à l'unanimité* de décerner à l'auteur (ou aux auteurs) de l'ouvrage portant pour devise le mot *Platine* la médaille d'or Voigtländer d'une valeur de 100 ducats.

La Commission déclare qu'il serait très désirable que ce procédé prît une grande extension ; en effet, la Platinotypie permet d'obtenir, avec une rapidité que ne peut atteindre le procédé aux sels d'argent, des épreuves plus solides que celles qui sont données par d'autres méthodes ; de plus, l'aspect artistique de ces épreuves, principalement de celles qui sont d'un grand format, est appelé à

produire une véritable rénovation dans la Photographie; enfin, grâce aux supports dont il rend l'emploi possible, tels que les bois, les étoffes, etc., ce procédé est susceptible de nombreuses et importantes applications industrielles.

La Commission d'examen recommande à la Société de faire imprimer le Traité qui lui a paru digne de recevoir le prix; elle recommande également que cet ouvrage soit distribué, à titre de prime, à tous les membres qui ont rempli leurs engagements pour l'année 1882 et qui demanderaient à le recevoir.

En agissant de la sorte, la Commission d'examen a la certitude de remplir les intentions du fondateur, le chevalier Frédéric de Voigtländer, et de donner la plus grande extension possible à un procédé de Platinotypie qui lui semble tout à fait remarquable.

La Commission d'examen chargée de décerner le prix Voigtlander :

V. ANGERER, W. BURGER, D[r] J. M. EDER, J. GERTINGER, J. LÖWY, D[r] J. SZEKELY.

Les conclusions de la Commission d'examen relativement à l'impression de l'ouvrage couronné et à sa distribution comme prime aux membres de la Société, ont été adoptées par l'assemblée générale du 6 juin 1882.

Pour la Société photographique de Vienne.

Fritz Luckhardt,
Photographe de la Cour,
Secrétaire.

D[r] E. Hornig,
Conseiller d'État,
Président.

Mémoire descriptif déposé le 20 août 1878 à l'appui de la demande d'un Brevet d'invention de quinze ans formée par Monsieur WILLIAM WILLIS *Junior pour « procédé perfectionné pour obtenir des épreuves photographiques ».*

Cette invention consiste à produire sur des surfaces convenables, telles que papier, bois, soie, toile préparée, etc., des images photographiques au platine, à l'iridium et autres métaux, par l'emploi de dissolutions d'oxalates de potasse, d'ammoniaque ou autre base convenable, appliquées sur lesdites surfaces, après qu'elles ont été exposées à la lumière solaire, ou autre analogue, en étant placées sous des négatifs ou autres images semblables; ces surfaces sont préalablement recouvertes (avant leur exposition au soleil) de sels de fer ou autres; l'un de ces sels est celui du métal avec lequel on veut obtenir l'image.

Cette invention consiste également à ajouter un sel de platine ou d'iridium, ou bien de mercure aux oxalates de potasse, d'ammoniaque ou autres.

D'après cette invention, j'opère de préférence de la manière suivante :

Je recouvre le papier d'une dissolution aqueuse, contenant, pour 31^{gr} : 1^{gr} de chloroplatinite de potasse, 4^{gr},5 d'oxalate de fer (avec assez d'acide oxalique pour rendre l'oxalate de fer soluble) et 0^{gr},26 de chlorure de plomb.

Je sèche ensuite le papier, et je l'expose à la lumière sous le négatif ou autre objet analogue dont on veut reproduire l'image sur le papier.

Après avoir retiré le papier de dessous le négatif, je le plonge, la face en bas, dans une solution aqueuse chaude contenant pour 31^{gr} de liquide, 6^{gr},5 d'oxalate de potasse et 0^{gr},4 de chloroplatinite de potasse.

Cette dissolution augmente rapidement l'intensité de la coloration de l'image produite sur le papier par l'action de la lumière. Je lave ensuite le papier dans de l'eau acidulée légèrement (de préférence avec l'acide oxalique), puis dans l'eau pure, et je le plonge enfin, pendant un temps très court, dans une dis-

solution d'hyposulfite de soude; je termine par un léger lavage à l'eau pure.

Je puis faire varier la composition de l'enduit de la manière suivante :

Je remplace quelquefois le chloroplatinite de potasse par 1gr de chlorure d'iridium, mais toutes les autres opérations restent les mêmes.

Dans certains cas, je supprime le chlorure de plomb dans la composition qui s'applique sur le papier, je supprime alors le traitement par l'hyposulfite de soude.

Dans d'autres cas, j'opère par le premier procédé décrit, mais je remplace les 0gr,26 de chlorure de plomb, par 0gr,65 de bichlorure de mercure, mais alors l'opération n'est pas conduite de la même façon que précédemment.

Pour appliquer la composition sur le papier ou sur une autre surface avant de l'exposer au soleil ou à une lumière analogue, je puis faire usage des sels d'autres métaux que ceux que j'ai indiqués ci-dessus, par exemple, les sels d'or ou de palladium, employés seuls ou mélangés entre eux; mais, dans tous les cas, il est essentiel que l'oxalate de fer constitue toujours l'une des substances de la composition que j'applique sur la surface du papier.

Au lieu de recouvrir le papier d'une couche du mélange de sels indiqués plus haut, en mettant ces sels dans la même dissolution, je puis, dans quelques cas, les employer en dissolutions différentes et successives.

Je désire qu'il soit bien compris que je ne me limite pas à l'emploi des dissolutions aqueuses des agents chimiques mentionnés ci-dessus, vu que je puis dissoudre ces sels dans tout autre dissolvant convenable.

Je ne me limite pas non plus aux exactes proportions des substances chimiques employées dans le procédé que je viens de décrire; ces proportions peuvent être variées dans certaines limites, suivant les résultats que l'on veut obtenir.

Je ne me limite pas non plus à l'emploi du chloroplatinite de potasse comme addition à l'oxalate de potasse dans la dissolution que j'applique sur les surfaces exposées au soleil; je puis également employer d'autres sels de platine, d'iridium ou de

mercure, tels que le chlorure de platine, le chloroplatinate de potasse ou bien celui de soude, d'ammoniaque ou de baryte, le chlorure d'iridium ou le bichlorure de mercure; mais bien que ces sels, ainsi que d'autres des métaux désignés ci-dessus, (platine, iridium et mercure), ajoutés ou mélangés à l'oxalate de potasse, donnent de bons résultats, j'emploie de préférence le chloroplatinite de potasse pour mettre mon invention en pratique.

En résumé, je revendique comme nouveau :

Le procédé de photographie au moyen d'une dissolution contenant un sel de platine, d'iridium ou de mercure, mélangé ou combiné avec les oxalates de potasse, d'ammoniaque, ou d'autres bases. Cette dissolution étant appliquée sur le papier, après que celui-ci a été exposé à la lumière sous un négatif, ce papier ayant été préalablement recouvert, avant son exposition au soleil, d'oxalate de fer et d'autres sels dont l'un doit être le sel du métal avec lequel on veut reproduire l'image, comme je l'ai décrit ci-dessus.

Par procuration de M. Willis Junior,
Paris, le 20 août 1878,
Signé : A. Desnot.

Mémoire descriptif déposé à l'appui de la demande d'un Brevet d'invention pour des perfectionnements apportés à l'Impression photochimique par Monsieur William Willis *Junior de Bromley, comté de Kent (Angleterre).*

Patente anglaise du 5 Juin 1873.

Mon invention est caractérisée par des perfectionnements apportés au traitement chimique des surfaces de papier, de bois ou d'autres matières convenables employées pour recevoir les

images produites par des négatifs ou positifs photographiques ou par tous autres objets convenables interposés entre la lumière et ces surfaces préparées.

Dans ce but, j'applique au papier, au bois et à toutes autres matières couvenables, une ou plusieurs couches de solutions de sels simples ou composés de platine, d'iridium ou d'or, ou d'un mélange de ces sels. Après que cette couche a séché, j'applique quelquefois un autre enduit d'une solution d'oxalate ou de tartrate ferrique ou de tous autres sels ferriques convenables (ferric salts) ou une combinaison de ces sels avec d'autres; puis je fais sécher de nouveau. J'expose alors la surface enduite à la lumière sous un négatif photographique, jusqu'à ce qu'une image bien faible apparaisse, après quoi j'applique à la surface enduite une solution d'oxalate neutre de potasse ou d'autre oxalate convenable qui change rapidement les teintes brunes en teintes noires. Je lave alors la surface pendant un temps très court dans de l'acide dilué, puis finalement dans de l'eau.

J'immerge quelquefois la surface dans une solution de chlorure de sodium, ou d'hydrosulfite de soude, ou d'autre sel convenable, avant d'opérer le lavage final dans l'eau.

Ce qui suit indique différents exemples d'opération, et la manière dont j'emploie quelques-uns des agents chimiques ci-dessus employés, pour mettre en œuvre mon invention.

Première méthode. — J'enduis le papier d'une solution de chlorure double de platine et de potassium contenant $0^{gr},6$ de sel pour 28^{gr} d'eau. Après avoir fait sécher le papier, je l'enduis de nouveau avec une solution de nitrate de plomb contenant $2^{gr},4$ de sel pour 28^{gr} d'eau, et je fais sécher de nouveau. J'enduis le papier une troisième fois avec une solution composée de $3^{gr},60$ d'oxalate ferrique pour 28^{gr} d'eau, et avec un peu d'acide oxalique, de manière à rendre soluble l'oxalate ferrique. Je sèche alors le papier ou autre matière, et je l'expose à la lumière sous un négatif. En enlevant le papier de dessous le négatif, je fais flotter sa surface dans une solution chaude d'oxalate potassique. Je lave alors dans une solution faible d'acide oxalique, et je place alors le papier dans l'eau pour l'immerger ensuite dans une solution d'hyposulfite de soude, et le laver enfin légèrement dans l'eau.

Deuxième méthode. — Je procède ici comme dans la première méthode, mais je substitue un très faible poids d'une solution de nitrate d'argent au nitrate de plomb, et après avoir enlevé les impressions de la solution faible d'acide oxalique, je les finis en les immergeant soit dans une forte solution de chlorure de sodium, ou dans une faible solution de ce sel suivie par une solution faible d'ammoniaque. Le tout est suivi dans les deux cas par un lavage en pleine eau.

Troisième méthode. — J'enduis le papier avec une solution de bromure de platine, *platinic bromide*, $0^{gr},72$ pour 28^{gr} d'eau et je fais sécher. Je l'enduis ensuite avec une forte solution de tartrate ferrique et je fais sécher. J'expose alors ce papier à la lumière sous un négatif, après quoi je fais flotter sa face dans une solution chaude d'oxalate potassique. J'immerge ensuite le papier dans une solution faible d'acide oxalique, puis je le lave à grande eau.

Je peux quelquefois, et pour certains motifs, modifier les opérations précédentes, intervertir leur ordre ou supprimer une d'elles.

Résumé.

Je revendique comme mon invention et désire conserver comme ma propriété exclusive :

L'application de solutions neutres ou acides d'oxalate de potasse ou d'ammoniaque pour sécher ou exposer au soleil les surfaces (ou surfaces qui ont été exposées à la lumière) qui ont été préalablement enduites, avant l'exposition au soleil, avec des sels de platine et d'autres métaux et avec des sels ferriques pour l'impression ou la production d'images photographiques.

Par procuration de M. Willis Junior,
Paris, le 5 Décembre 1873,
Signé : Armengaud aîné.

Brevet d'invention de matériaux et procédés perfectionnés pour l'impression photochimique.

(*Daté du* 15 *mars* 1880, *n°* 1117.)

La découverte dont on va lire le détail repose en partie sur le procédé d'impression photochimique dont j'ai donné le détail dans mon brevet du 5 juin 1873; il consiste principalement à recouvrir le papier (ou tout autre support) soit d'une dissolution de platine, d'iridium ou d'or, soit d'un mélange de leurs sels, soit encore d'autres sels, et à l'enduire ensuite d'oxalate ou de tartrate de fer. Lors de la mise en œuvre de ce procédé, on croyait indispensable de se servir d'un sel de plomb ou d'argent, et de traiter encore le support employé par une dissolution d'oxalate de potasse ou de tout autre oxalate convenable, après l'avoir exposé à la lumière. Mais j'ai découvert depuis que l'on pouvait obtenir de meilleurs résultats en laissant de côté les sels de plomb ou d'argent; de cette façon, on n'a plus à craindre de voir les parties blanches des épreuves changer de teinte, danger qui résultait de l'emploi d'autres métaux que le fer ou le platine. De plus, cette amélioration constitue une simplification importante et rend impossibles les insuccès, sauf ceux qui résulteraient d'une mauvaise exposition ou de la négligence de l'opérateur. Mon invention s'étend au papier amélioré ainsi qu'aux autres matériaux préparés et rendus propres à la photographie au moyen d'une dissolution contenant des sels de fer ou de platine (*platinous*) dont nous indiquerons plus loin les proportions; l'amélioration que j'ai apportée à ce procédé consiste à recouvrir le papier (ou tout autre support) d'un enduit composé de sel de platine, puis à exposer ce support à la lumière en le plaçant sous (ou derrière) un négatif, enfin, à développer l'épreuve à l'aide d'une dissolution convenablement préparée. Ainsi, mon invention consiste dans l'emploi de dissolutions améliorées, appliquées sur du papier recouvert d'un enduit de sels de platine ou de fer. Elle se distingue des autres en ce que l'on doit employer, pour la mettre en œuvre, une quantité relativement considérable de sels

de platine servant à composer les dissolutions dont on enduit le papier ou les autres supports; en effet, je n'emploie jamais moins de $0^{gr},085$ de sel de platine par pied carré de surface à couvrir; je préfère même en employer une plus grande quantité, qui, dans certains cas, peut s'élever jusqu'à $0^{gr},20$ et plus par pied carré de la surface enduite. Lors de la première application de ce procédé, on n'employait pas plus de $0^{gr},017$ de sel par pied carré de surface à couvrir.

En employant une quantité de sel de platine aussi considérable, j'évite ainsi l'obligation d'en ajouter à la dissolution développatrice, comme je l'ai expliqué moi-même dans mon brevet du 20 août 1878; j'obtiens de la sorte de meilleurs résultats. Avant d'appliquer cette dissolution développatrice améliorée sur le papier ou sur les autres supports employés, on devra préalablement les traiter par les sels de fer ou de platine dosés dans les proportions que nous avons indiquées plus haut ou dans d'autres proportions, en ajoutant ou non des sels de plomb ou de mercure. Grâce à mon procédé, l'application de l'enduit renfermant un sel de platine ou un oxalate de fer donne naissance à une couche sensible sur la surface du papier ou de tout autre support convenable. Le sel de platine que je préfère est le chloroplatinite de potasse; je n'en emploie jamais moins de $0^{gr},085$ par pied carré, souvent même je me sers de quantités beaucoup plus considérables, pouvant s'élever jusqu'à $0^{gr},20$ et au-dessus. Le sel de fer auquel je donne la préférence est le chloroplatinite de fer. Le sel de platine et le sel de fer seront mélangés et dissous dans une quantité d'eau convenable, et appliqués ensuite sur le papier ou le support choisi; on peut aussi employer les dissolutions de ces sels séparément. On pourra encore étendre d'eau les dissolutions de ces sels. Je donne la préférence ordinairement à une dissolution étendue d'eau que j'applique sur mon support et qui contient environ 1^{gr} de platino-chlorure de potasse et 1^{gr} d'oxalate de fer pour 10^{gr} de mélange. Après avoir été séché, le papier ainsi préparé est exposé au soleil sous (ou derrière un négatif, et je me sers alors de nouveau de la dissolution développatrice d'une de mes dissolutions améliorées, employant de préférence celle qui contient de l'oxalate de potasse. Pour développer à l'oxalate de potasse, je fais dissoudre 1^{gr} de sel (quelquefois un

peu plus) dans 5^{gr} d'eau. Une fois que les épreuves sont dévelop pées, je les lave avec une dissolution acidulée, avec de l'acide citrique très étendu par exemple, et ensuite avec de l'eau.

Pour préparer ces dissolutions améliorées, je me sers de tartrate ou de citrate de potasse, d'ammoniaque ou de soude, ou d'un mélange de ces sels, ou de l'un d'eux mélangé avec un autre. Je puis encore employer de l'acétate de soude ou de l'oxthophosphate de monammonium, de diammonium, ou d'autres sels d'acide vinique, citrique, acétique ou phosphorique; j'emploie cependant de préférence le citrate de soude. Quant aux sels qui viennent d'être énumérés, je les emploie (séparément ou mélangés entre eux) soit seuls, soit mêlés à d'autres sels de platine ou d'iridium, comme je l'ai dit dans mon précédent brevet du 20 août 1878. J'applique les dissolutions développatrices sur le papier ou d'autres supports enduits de sels de platine ou de fer comme je l'ai expliqué dans ma première partie, ou sur des surfaces enduites préalablement de sels de platine et de fer d'une autre manière que celle indiquée dans la première partie de mon invention; j'emploie, par conséquent, la susdite dissolution développatrice sur le papier ou d'autres matériaux de sels de platine, d'oxalate de fer et de sels de plomb et de mercure, comme cela est décrit dans mon précédent brevet. Voici ma manière de préparer cette dissolution développatrice. Je compose une dissolution contenant 1^{gr} de citrate de soude dans 5^{gr} d'eau, ou une dissolution suffisamment concentrée de l'un ou de l'autre des sels indiqués plus haut; pour en faire usage, on la verse sur le papier ou tout autre support portant l'épreuve, ou on y trempe le papier. On peut l'employer froide, tiède ou chaude; mais il est préférable de l'employer à chaud. On peut modifier la concentration de la dissolution, mais c'est avec une dissolution concentrée qu'on obtient ordinairement les meilleurs résultats. On peut ajouter à cette dissolution de citrate de soude, de l'un ou de l'autre sel, un sel de platine ou d'iridium, comme je l'ai indiqué dans la description de mon précédent brevet.

INTRODUCTION

En 1832, Herschel [1] fit part à la *British Association*, à Oxford, d'une curieuse observation ; il avait remarqué le phénomène suivant : si l'on neutralise avec de la chaux une dissolution de platine dans l'eau régale, et si l'on ajoute à cette solution, soigneusement filtrée, de l'eau de chaux, en ayant soin d'opérer dans l'obscurité, on constate, au bout d'un certain temps, l'apparition d'un léger précipité nuageux, après la formation duquel cesse toute réaction dans la dissolution. Mais, lorsqu'on expose une semblable dissolution, nouvellement préparée ou débarrassée de son précipité, à la lumière du soleil, on la voit immédiatement se troubler et prendre une apparence laiteuse ; en même temps, il se forme un précipité blanc, jaunâtre s'il y a excès de platine. Le même phénomène se produit, mais moins rapidement, si la dissolution est exposée à la lumière diffuse. Herschel regarda ce précipité comme du platinate de chaux. Selon Döbereiner [2], il se composerait de bichlorure de platine, d'oxyde de platine et de chaux ; mais les recherches de Johannsen [3] semblent établir la vérité de l'opinion émise par Herschel ; de plus,

(1) R. Hunt, *Researches on light;* 2e édition, 1854, p. 152.
(2) Landgrebe, *Ueber das Licht;* 1834, p. 95.
(3) *Ann. der Chemie u. Pharm.;* T. LV, p. 204.

Johannsen reconnut que les dissolutions de soude caustique ou l'eau de baryte se comportaient comme la chaux.

D'après Herschel, la dissolution de platinate de chaux ne serait influencée que par les rayons ultra-violets; cette dissolution, exposée des journées entières à la lumière du soleil, derrière des couches de liquides colorés en jaune ([1]) ou en rouge ([2]), n'accusa aucune modification.

D'après Hunt (1844) un papier imbibé de cyanure double de platine et de potassium ([3]), ne subit que des modifications à peine appréciables, même après un long séjour à la lumière solaire; au contraire, si l'on traite le papier par une dissolution de nitrate de mercure, une courte exposition à la lumière suffit à y faire apparaître une faible image positive que l'on peut fixer au moyen d'une dissolution chaude de carbonate de soude, étendue d'eau. A défaut d'une dissolution de mercure, le développement peut se faire au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent.

Si, avant de l'exposer à la lumière, on traite par une dissolution de nitrate de mercure le papier au cyanure de platine et de potassium, il prend une teinte d'un brun jaunâtre qui devient souvent d'un beau rouge écarlate, sous l'influence de la lumière; une exposition au soleil plus prolongée le fait pâlir, et, à la fin, il acquiert une faible coloration d'un brun rougeâtre, si bien qu'il se

([1]) Dissolution de chromate de potasse.

([2]) Teinture de feuilles de rose dans l'acide sulfurique.

([3]) Platino-cyanure de potassium, obtenu en mélangeant des dissolutions de bichlorure de platine et de cyanure de potassium.

forme une image positive ou négative suivant que l'action de la lumière a été plus ou moins prolongée.

D'après Hunt, les images obtenues par le procédé que nous venons d'indiquer pâlissent presque toutes; dans certains cas, il peut même arriver qu'au bout de plusieurs années ces images se transforment entièrement, de telle sorte que le négatif primitivement obtenu se change en positif (1). Les parties du spectre qui influencent également le papier au cyanure de platine et de potassium sont le jaune et le bleu. Dans la partie réfrangible du spectre, l'action de la lumière commence au bleu, s'étend jusqu'au violet, mais semble s'arrêter aux limites du spectre visible. Dans la partie jaune, l'influence de la lumière se manifeste d'abord par un obscurcissement du papier qui finit par pâlir graduellement.

Le papier au cyanure de platine et de potassium, traité par le nitrate d'argent, prend à la lumière une teinte d'un violet foncé; si l'on ajoute à la préparation un peu de bichlorure de mercure, on pourra donner par l'ammoniaque, à l'image obtenue, une couleur noire très foncée. Immergées dans une dissolution de bichlorure de mercure, les images positives se transforment en négatives.

Tous ces phénomènes tendent à prouver que, pendant l'insolation du cyanure de platine et de potassium, il se fait une réduction et que le produit ainsi obtenu possède la propriété de réduire les sels d'argent ou de mercure; c'est ainsi qu'on s'explique la possibilité de produire,

(1) Hunt fit cette remarque au sujet d'épreuves qui étaient restées en portefeuille pendant dix ans.

au moyen de ces sels, de semblables images, puisqu'à toutes les places influencées par la lumière, il se forme un dépôt métallique d'argent ou de mercure.

En outre, il est facile d'expliquer ainsi comment des papiers qui contiennent à la fois des sels de platine et du bichlorure de mercure noircissent après l'insolation, si on les traite par l'ammoniaque : c'est que le bichlorure de mercure se transforme en protochlorure de mercure.

On pourrait aussi donner une explication analogue du curieux phénomène observé par Hunt : les épreuves sur platine qui se trouvaient dans un portefeuille, en contact avec du papier argenté, se décalquèrent pour ainsi dire, les parties éclairées ayant disparu du papier de platine pour se reproduire sur le papier d'argent (1). L'observation de ce phénomène amena Hunt à penser que les épreuves au platine qui disparaissaient ainsi pourraient peut-être servir à en produire de nouvelles sur d'autres papiers photographiques.

Le peu de solidité de ces épreuves (qui avait été remarqué par Hunt) tient sans doute à ce qu'elles ne sont pas de véritables épreuves de platine, mais seulement d'argent ou de mercure, imparfaitement fixées.

Selon Gehlen (2), une dissolution de bichlorure de platine, mélangée avec de l'éther, devient d'abord jaune paille à la lumière; ensuite, il se détache des par-

(1) Sur des transformations analogues produites par le contact, consulter le docteur Eder, *Handbuch der Photographie*, 1er volume, p. 33.

(2) Landgrebe, *Ueber das Licht;* 1834, p. 92.

celles de platine réduit qui s'attachent aux parois de verre sous forme de pellicules très minces. Döbereiner (1) vit se produire le même phénomène de réduction en mélangeant soit du bichlorure de platine avec des dissolutions de tartrate de soude, d'acide tartrique, d'acide formique ou d'acide oxalique, soit du bichlorure de platine et de potassium avec de la potasse hydratée et de l'alcool. Hunt (2) fit les mêmes remarques en étudiant ces dissolutions qu'il étendait sur du papier et qu'il exposait à la lumière après les avoir fait sécher. Il observa que les parties éclairées pâlissaient ou noircissaient tour à tour, et il put quelquefois rendre visibles les traces lumineuses, après une courte exposition au soleil, en traitant les images avec du nitrate de mercure.

D'après Herschel (3) et Hunt (4), l'iodure de platine et le bromure de platine qui ont tant d'analogie avec le bichlorure de platine se comportent absolument comme lui.

Herschel remarqua que les images obtenues au moyen de l'iodure pâlissaient dans l'obscurité et que le papier recouvrait son pouvoir de reproduction; Hunt fit les mêmes observations relativement au bromure de platine. D'ailleurs, ce dernier opérateur constate que les modifications qui surviennent à la lumière sont d'apparences très diverses et s'expliquent difficilement, attendu que les parties lumineuses deviennent tantôt plus claires et tantôt

(1) SCHWEIGGER's *Jahrb.;* T. XVII, p. 122.
(2) HUNT, *Researches on light;* 2e édition, 1854, p. 54.
(3) HUNT, *Researches on light;* 2e édition, 1854.
(4) *Id.*, *id.*

plus obscures. Hunt ajoute que les mélanges de bichlorure de platine et de ferricyanure de potassium sont sensibles à la lumière et que leur application sur du papier donne naissance à une coloration bleue, par la décomposition de ce dernier sel.

Reprenant les travaux de nos prédécesseurs, arrêtés aux dates que nous avons indiquées, nous nous sommes efforcés de faire une étude approfondie de la reproduction des images au moyen des sels de platine; nous avons la conviction d'avoir ainsi facilité aux amateurs comme aux photographes de profession, l'emploi d'un procédé de reproduction remarquable par la solidité et le bel aspect artistique des épreuves qu'il permet d'obtenir.

LA

PLATINOTYPIE.

PARTIE THÉORIQUE.

PRINCIPE DE LA PLATINOTYPIE.

Nos recherches nous ont permis de constater que les sels de platine se réduisent toujours à la lumière, lorsqu'ils sont mis en présence de substances organiques ; les bichlorures et les bibromures, par exemple, commencent par se transformer en protochlorures et protobromures, puis, s'ils continuent à être exposés à la lumière, ils finissent par déposer du platine métallique.

Si donc on applique sur du papier une dissolution de bichlorure de platine, par exemple, on remarque d'abord qu'il pâlit à la lumière, pendant que le bichlorure, qui est d'un jaune intense, se transforme en chlorure d'un rouge clair. Si l'on prolonge l'exposition à la lumière, on verra les parties éclairées s'obscurcir et le platine métallique se déposer. Cette réaction est d'autant plus rapide que la substance organique dont on se sert est plus facilement oxydable; c'est ainsi que l'obscurcissement aura lieu beaucoup plus tôt si l'on emploie de l'acide oxalique ou

formique que si la substance organique est de la cellulose, c'est-à-dire seulement les fibres du papier.

C'est à cette cause qu'il faut attribuer la diversité des résultats que Hunt avait remarquée dans ses expériences, comme nous l'avons exposé plus haut. Si, au lieu de ces sels, on applique sur le papier des sels de protoxyde, il va sans dire que les parties éclairées ne pâlissent pas, mais noircissent par suite de la réduction du platine métallique.

Il nous semble d'ailleurs évident que le sel de platine a déjà subi un changement avant que l'obscurcissement visible se soit produit, c'est-à-dire après une courte exposition au jour (de dix à quinze minutes à l'ombre, par exemple); en effet, le sel directement exposé à la lumière est plus facilement réductible par les sels organiques de protoxyde de fer [1] que le sel non exposé à la lumière; nous nous en sommes assurés en faisant l'expérience suivante: On insole un papier préparé avec une dissolution de protochlorure de platine et de potassium et d'acide oxalique en l'exposant pendant quinze minutes à la lumière diffuse sous une cache de papier; tout d'abord, on ne peut constater sur le papier aucune action lumineuse, mais, après l'avoir plongé dans une dissolution froide d'oxalate de protoxyde de fer mélangé avec de l'oxalate de potasse, assez étendu pour ne pas réduire le protochlorure de platine et de potassium non insolé, on aperçoit sur le papier une image faible, mais exacte, de la cache de papier. Nous n'avons

[1] C'est-à-dire un sel de fer au minimum dans lequel l'acide est organique.

pu constater la cause de cette modification ; toutefois, elle nous a rappelé des phénomènes analogues que produit le chlorure d'argent : d'abord invisible, l'action de la lumière peut se manifester si on réduit ce sel par des procédés analogues à ceux qui viennent d'être exposés.

Gehlen a fait à ce sujet une observation remarquable : il a constaté qu'une dissolution de bichlorure de platine additionnée d'éther, exposée à la lumière, acquérait la propriété d'être décomposée par le vitriol vert (sulfate de fer) en déposant du platine métallique. Gehlen a cherché à expliquer ce phénomène en disant que le bichlorure de platine subissait une transformation sous l'action de la lumière et acquérait, dès lors, une plus grande facilité à être complètement désoxydé par le sulfate de fer ; il émit aussi une seconde hypothèse, tendant à établir que l'éther encore contenu dans la dissolution n'était pas sans action sur l'ensemble du phénomène.

On sait que le sulfate de fer ne précipite ni le bichlorure, ni le protochlorure de platine, qui, en revanche, sont précipités par certaines combinaisons organiques, et surtout par les acides organiques. En exposant à la lumière les dissolutions de platine additionnées d'éther, on voit le bichlorure de platine se transformer en protochlorure, ce qui occasionne probablement la formation d'acides organiques ; dès lors, il se pourrait que la réaction se produisît sous l'une des deux formes indiquées par Gehlen.

Il ressort des expériences relatives à l'impressionnabilité des sels de platine que l'on n'est pas encore parvenu à trouver des sels de platine assez rapidement réductibles

en platine métallique, sous l'action de la lumière, pour pouvoir servir à l'obtention directe des épreuves, comme le font les sels d'argent.

Néanmoins, on peut arriver à résoudre ce problème par une voie détournée; il suffit, pour cela, de produire, au moyen d'une substance sensible, une épreuve provisoire, en quelque sorte, et de la transformer ensuite en épreuve au platine au moyen du procédé qui conviendra le mieux. La substance impressionnable que l'on emploiera devra remplir plusieurs conditions : avant tout, elle devra être capable de réduire les sels de platine en platine métallique, mais seulement sous l'action de la lumière; de plus, elle devra offrir un degré d'impressionnabilité suffisant et présenter des changements appréciables sous l'action de la lumière; en un mot, être telle que l'épreuve provisoire apparaisse avec une rapidité et une netteté suffisantes.

Parmi les substances les plus connues pour leur impressionnabilité, nous pouvons indiquer comme atteignant le mieux le but qu'on se propose, les sels des métaux lourds, par exemple les sels d'argent, d'urane et de fer; mis en présence de substances organiques, ils subissent, sous l'influence de la lumière, une réduction complète ou partielle et, dans cet état, ils ont la propriété de réduire les sels des métaux nobles (non oxydables à la lumière).

De la production indirecte des images de platine, au moyen des sels d'argent, d'urane et de fer.

I. *Procédé aux sels d'argent*. — Voici en quoi con-

siste ce procédé dont on se sert quelquefois : on traite des épreuves à l'argent (obtenues par le moyen habituel), par des dissolutions de platine, de sorte que l'argent est remplacé par le platine en grande partie, ou même complètement si l'on prolonge l'opération. Sauf erreur de notre part, Caranza (¹) fut l'un des premiers qui établit une règle fixe relativement au ton des épreuves d'argent virées au platine; à cet effet, il se servit d'une dissolution très étendue de bichlorure de platine dans l'eau (1 pour 2000), acidulée d'acide chlorhydrique. Cette méthode est absolument semblable à celles que donnèrent dans la suite, Haackmann (²), Watt (³), Gwenthlian (⁴), Sellon (⁵), Maugham (⁶), Kay (⁷), etc.

Haackmann constata que les épreuves sur papier mat étaient plus facilement aptes à l'impression que les épreuves sur papier albuminé, et qu'en général les bains de platine ne produisaient pas des effets aussi énergiques que les bains d'or. Watt remarqua que l'action prolongée de la lumière, durât-elle des années, ne faisait éprouver aucune altération aux épreuves au platine, obtenues de cette manière; enfin Gwenthlian établit que des solutions de platine acides donnaient naissance à des tons noirs, alcalins et bruns.

Jusqu'ici, l'usage des bains de virage au platine ne s'est

(1) *Lumière*, février 1856 et *Phot. News;* T. I, p. 251.
(2) *Phot. News;* T. I, 1859, p. 251.
(3) » T. II, 1859, p. 204.
(4) » T. II, 1859, p. 263.
(5) » T. VIII, 1859, p. 182.
(6) » T. VIII, 1859, p. 184.
(7) » T. XIV, 1859, p. 26.

pas encore répandu chez les praticiens, concurremment avec celui des bains d'or; en effet, l'action de ces derniers est plus rapide ([1]), et les teintes qu'ils permettent d'obtenir sont plus variées que celles auxquelles donnent naissance les bains de platine.

Ces images au platine obtenues au moyen d'images à l'argent servirent encore à un autre usage; nous voulons parler des photographies sur verre ou sur porcelaine. Grüne ([2]) employa le procédé suivant : il transforma une image obtenue par le procédé à l'argent et au collodion en une image au platine qu'il transporta sur du verre ou de la porcelaine, et qu'il couvrit d'un fondant à base de plomb.

C'est sur un procédé analogue que repose le renforcement des négatifs au moyen des sels de platine; ceux-ci ont sur l'image à l'argent une action tout à fait chimique, car il se forme du chlorure d'argent en même temps que le platine se dépose; aussi, peut-on prolonger à volonté le renforcement à l'acide pyrogallique ou au fer des épreuves obtenues par le procédé humide ou le renforcement à l'acide gallique des épreuves sur couches d'émulsion à la gélatine; mais le renforcement au platine ne peut durer bien longtemps.

Eder et Tóth ([3]) firent une étude approfondie des effets produits par le bichlorure de platine sur les négatifs déve-

([1]) Par la raison que les sels d'or sont plus facilement réductibles que les sels de platine.

([2]) *Phot. Archiv;* T. XI, 1870, p. 230.

([3]) *Phot. Corresp.;* T. XII, 1875, p. 237.

loppés par le fer (procédé humide) et comparèrent entre elles les actions des diverses solutions de platine, acidulées par des acides différents et différemment concentrées.

D'après eux, le meilleur degré de concentration, ce qui, d'ailleurs, n'aurait pas grande importance, s'obtiendrait au moyen d'une dissolution contenant 1 de bichlorure de platine pour 800 à 1000 d'eau. L'action des dissolutions sera plus rapide si elles sont concentrées, plus lente si elles sont étendues d'eau, mais, en somme, le résultat final sera toujours le même, pourvu que l'opération ait assez de temps pour s'effectuer.

Ajoutés au bain de platine, les acides chlorhydrique, nitrique et acétique ([1]), produisent à peu près les mêmes résultats; les épreuves à l'argent noircissent rapidement ([2]); quand la lumière les traverse, elles se distinguent à peine des négatifs non renforcés.

Eder et Tóth assurent que les bains neutres ne présentent aucun avantage et ne font qu'agir plus lentement que les bains acides.

Pour augmenter l'intensité des négatifs, Eder et Tóth employèrent le procédé suivant : ils versèrent sur le négatif renforcé, sans le laver, une dissolution de sulfate de fer et transformèrent ainsi en argent métallique le chlorure d'argent qui se forme sur l'épreuve par suite de l'action du

([1]) Pour une dissolution de 500^{cc} de bichlorure de platine à 1 pour 800, on emploierait 20 gouttes d'acide nitrique ou 30 gouttes d'acide acétique, ou 20 gouttes d'acide chlorhydrique.

([2]) L'action de la dissolution de platine sera très rapide si elle est additionnée d'acide nitrique, très lente si elle est additionnée d'acide acétique.

bichlorure de platine; puis ils répétèrent les opérations de platinisation et de développement aussi souvent qu'ils les jugèrent nécessaires. Ils s'aperçurent d'ailleurs qu'il était impossible de les prolonger au-delà de certaines limites, attendu que le dépôt noir de platine n'adhérait plus au bout de la troisième ou quatrième fois, et était emporté par la dissolution de sulfate de fer.

Eder et Tóth essayèrent aussi d'ajouter à la dissolution de platine (acidulée de 500^{cc} d'acide acétique), du sulfate de fer (20 grammes), afin que les phénomènes de réduction et de précipitation que nous avons décrits pussent se produire dans le bain même. Le résultat fut à peu de chose près celui qu'on obtient en employant séparément des dissolutions pures de platine et de fer. D'ailleurs, les expérimentateurs ne crurent pas devoir recommander cette modification du procédé de renforcement, attendu qu'au bout de quelques semaines, les dissolutions de platine contenant du sulfate de fer se décomposent en déposant du platine métallique. En général, il est impossible d'obtenir une intensité suffisante si l'on n'emploie que ce procédé de renforcement des clichés obtenus par le procédé humide. Aussi, le bichlorure de platine n'a-t-il pas été introduit dans la pratique comme renforçateur.

Dernièrement, Willis (¹) a tenté d'employer le renforcement au platine pour les clichés à l'émulsion de gélatine.

A cet effet, il transforme l'épreuve à l'argent noire en une épreuve blanche à l'oxalate d'argent, en la traitant par

(¹) *Phot. News.;* T. XXVI, 1882, p. 183.

l'oxalate de peroxyde de fer; il la lave ensuite avec de l'eau distillée ou de l'eau de pluie et la traite par une dissolution étendue de chlorure de platine et de potassium; ce sel décompose l'oxalate d'argent en formant du chlorure de platine et d'argent :

$$AgO, C^2O^3 + KCl, PtCl = AgCl, PtCl + KO, C^2O^3.$$

Si, maintenant, on verse sur l'épreuve au chlorure de platine et d'argent l'oxalate de protoxyde de fer développateur, il y a réduction complète de l'argent et partielle du platine. Toutefois, ce procédé de renforcement ne laisse pas, dans la pratique, de présenter des difficultés, car les sels de platine ont la propriété de rendre la gélatine insoluble et impénétrable, ce qui pourrait occasionner des irrégularités nuisibles au succès de l'opération; ce fait semblerait même indiquer que les renforcements au platine ne peuvent être employés utilement pour les clichés à la gélatine.

Willis découvrit en outre qu'il était possible d'augmenter l'intensité des négatifs à la gélatine, sans employer les sels de platine, en se servant uniquement d'oxalate de peroxyde de fer.

A cet effet, on soumet le négatif à l'action de cet oxalate jusqu'à ce qu'il soit devenu complètement blanc; on le lave ensuite dans l'eau pendant deux ou trois minutes et, enfin, on le traite par le développateur ordinaire à l'oxalate de protoxyde de fer qui réduit l'oxalate d'argent en argent métallique. On obtient ainsi une intensité plus grande

dans les parties sombres (qui deviennent parfois brunes), et l'on a, de plus, l'avantage de voir disparaître complètement une certaine teinte jaunâtre que donne au négatif le développement à l'acide pyrogallique. Nous ne voyons pas clairement comment cette série de procédés permettait à Willis d'obtenir une plus grande intensité des négatifs; peut-être faut-il admettre que la plus grande opacité des parties éclairées était due aux sels de fer basiques qui venaient se déposer sur elles.

Procédé aux sels d'urane.

Les divers ouvrages de photographie que nous avons consultés ne nous ont fourni que de rares indications, relativement à la production des images de platine au moyen des sels d'urane.

S'il faut en croire Monckhoven (1), c'est à Niepce de Saint-Victor que l'on doit les premières recherches faites à ce sujet : il exposait à la lumière un papier au nitrate d'urane et développait, en la traitant par des dissolutions d'or ou de platine, l'image peu visible que les sels de protoxyde d'urane avaient produite.

Bollmann (2) se servit aussi de sels de platine pour obtenir des épreuves à l'urane; tantôt il appliquait, sur le papier, le sel d'urane mélangé de sel de platine et renforçait ensuite l'épreuve obtenue avec d'autres dissolutions métalliques,

(1) *Bull. de l'Assoc. belge de Phot.;* T. VI, p. 335.
(2) Bollmann's *Phot. Monatshefte;* 1862, p. 37.

des dissolutions d'or, par exemple; tantôt il commençait par transformer une image à l'urane en une image à l'argent qu'il transformait à son tour en une image au platine, se servant en cela du procédé de Krone (¹).

Mais ces procédés ne trouvèrent pas d'autres applications. En général, les images obtenues à l'aide du procédé au platine ou à l'urane ont l'inconvénient d'être peu ou point visibles, attendu que, sous l'influence de la lumière, les couleurs se modifient légèrement et passent du jaune clair au vert clair; la durée de l'exposition à la lumière ne pourrait s'évaluer qu'à l'aide d'un photomètre convenable. Nos recherches nous ont conduits à croire que ce procédé pourrait être mis en œuvre de la même manière que le procédé au platine et au fer dont nous donnerons plus tard la description; mais les difficultés que l'on éprouve à enduire le papier à l'urane et que nous avons déjà mentionnées, jointes au prix assez élevé des sels d'urane, empêcheront dans une certaine mesure (à notre avis du moins) l'introduction de ce procédé dans la pratique.

Procédé aux sels de fer.

La facilité avec laquelle les sels de fer organiques se réduisent sous l'action de la lumière donne lieu, en photographie, à un grand nombre d'applications; Herschel (²) et Hunt (²) qui connaissaient cette propriété s'en servaient

(¹) *Bulletin de la Soc. franç. de Photographie;* Vol. XXVIII, avril 1882.

(²) *Researches on light;* 2ᵉ édition, 1854, p. 163.

pour obtenir des images au moyen du soleil. Ces deux expérimentateurs étendaient sur le papier des dissolutions de citrate ou d'oxalate de peroxyde de fer, ou encore de sels doubles d'ammonium et de fer; puis, après l'insolation des papiers ainsi préparés, ils plongeaient les images ainsi obtenues dans des dissolutions d'or, d'argent, de mercure ou de ferricyanure de potassium et les transformaient en images d'or, d'argent, de mercure ou de bleu de Prusse. Monckhoven (1) renouvela ces expériences en 1863, et donna quelques conseils pratiques permettant de les mener à bien.

Dans le cours de leurs recherches, les expérimentateurs que nous avons nommés ne semblent pas s'être occupés des sels de platine; en tous cas, nous ne croyons pas qu'ils les mentionnent dans leurs écrits. Néanmoins, la facilité avec laquelle ces sels de platine sont réduits par les sels organiques de fer au minimum permet de supposer que ces derniers seraient également propres à l'obtention de platinotypies.

Hunt (2) crut pouvoir utiliser cette propriété; il appliqua sur du papier des mélanges de solutions de bichlorure de platine et d'oxalate de peroxyde de fer, et il les exposa à la lumière après les avoir fait sécher.

Il reconnut qu'une exposition de quelques minutes suffisait à assombrir les parties qui recevaient la lumière, tandis que les portions de papier préservées du soleil étaient plus longues à changer de couleur; du reste, cet assom-

(1) *Bulletin belge de la Phot;* T. II, 1863, p. 290.
(2) R. Hunt, *Researches on light;* 2e édition, 1854, p. 157.

brissement ne résistait pas à une exposition à la lumière plus prolongée. Hunt avait espéré obtenir ainsi des épreuves plus vigoureuses que celles que lui fournissaient les sels de platine employés sans addition; son attente fut trompée. On n'en sera pas surpris en songeant que les sels de platine ne sont réduits que par les dissolutions d'oxalate de protoxyde de fer formé pendant l'insolation, et que le changement de couleur observé par Hunt ne peut être attribué qu'aux sels de fer. Il est bien vrai que le sel de platine, comme nous l'avons fait remarquer en commençant, change aussi de couleur sous l'action prolongée de la lumière, mais ce changement est tellement insignifiant, en comparaison de celui que subit l'oxalate de peroxyde de fer, qu'il peut être négligé.

En 1873, M. Merget (1) tenta aussi d'obtenir indirectement des épreuves au platine en se servant des sels de fer.

Il employa, pour ses expériences, des dissolutions de bichlorure de platine, mélangées de bichlorure de fer et d'acide tartrique; le papier ainsi préparé, exposé à l'action de la lumière sous un négatif, donna des images blanches au chlorure de fer sur un fond jaune. Le perchlorure de fer, très déliquescent, absorbait l'humidité, et, dans cet état, devait réduire le platine sous l'influence des vapeurs mercurielles. Pour débarrasser les images ainsi obtenues des sels de fer, M. Merget leur faisait subir un long lavage à l'eau légèrement acidulée.

Outre les vapeurs mercurielles, M. Merget employa,

(1) *Phot. Corresp.;* 1873, T. X, p. 105.

comme développateurs, des vapeurs d'hydrogène, d'acide sulfhydrique et d'iode. D'après lui, le succès de l'opération ne dépendrait pas uniquement du choix plus ou moins heureux des substances employées, mais aussi du soin apporté aux préparations et des propriétés physiques du support de la couche sensible.

Si l'on veut obtenir des épreuves au moyen d'une réduction directe ou indirecte des sels des métaux nobles, la vigueur plus ou moins grande des nuances dépend essentiellement, d'après M. Merget, de la nature de la substance dont sont formés les supports des couches impressionnables. Il est très important de faire choix d'un papier convenable; on peut aussi modifier ce véhicule par l'addition de certaines matières réduites en poudre ou en cristaux très fins, qui doivent être insolubles et dont les grains doivent se loger entre les interstices de la pâte du papier.

Ce procédé, que M. Merget indiquait pour l'obtention indirecte des images au platine, ne semble pas être encore sorti de la période des tâtonnements; du moins, nous n'avons trouvé à son sujet aucune autre indication dans les ouvrages photographiques. En tous cas, les sels de platine, quand ils sont employés à l'obtention des images, exigent des procédés de réduction beaucoup plus énergiques que les sels d'or et d'argent. Ainsi, dans les solutions de bichlorure de platine, l'oxalate de protoxyde de fer est incapable de réduire le platine; au contraire, si l'on augmente la puissance de cet oxalate en y ajoutant de l'oxalate de potasse, il devient capable d'opérer la réduction. Si donc l'on veut transformer en platinotypie une épreuve obtenue sur du

papier à l'oxalate de peroxyde de fer sous l'influence de la lumière, il faudra — en plus des sels de platine — employer des corps capables d'augmenter la puissance réductrice du sel de protoxyde de fer, par exemple, les oxalates, les tartrates et les citrates solubles.

Willis semble avoir connu cette particularité, lorsqu'il découvrit le procédé d'impression au platine qui porte son nom. Voici, brièvement indiquées, les manipulations les plus importantes de ce procédé pour lequel il prit, en 1873, un brevet en Angleterre; Willis trempait son papier (ou son bois) dans une dissolution de sel de platine, d'iridium ou d'or, ou dans un mélange de ces dissolutions ; il le faisait ensuite sécher, et le recouvrait d'oxalate ou de tartrate de fer ; il le faisait alors sécher de nouveau, et l'exposait à la lumière sous un négatif, jusqu'à ce qu'il obtînt une faible image brune ; enfin, il traitait par une solution d'oxalate de potasse cette image brune qui prenait alors une teinte noire foncée.

Willis recommande l'emploi des procédés suivants :

1° On applique sur le papier une dissolution contenant 1 partie de chlorure de platine et de potassium pour 48 parties d'eau; après l'avoir séché, on le trempe dans une dissolution contenant 1 partie de nitrate de plomb pour 12 parties d'eau; on le sèche une seconde fois, et on le recouvre d'une dissolution contenant 1 partie d'oxalate de peroxyde de fer pour 8 parties d'eau, à laquelle on fera bien d'ajouter un peu d'acide oxalique pour rendre l'oxalate plus soluble.

Lorsqu'il est sec, le papier peut être exposé à la lumière

sous un négatif; puis, pour développer l'image, on fait flotter l'épreuve sur une dissolution chaude d'oxalate de potasse, on la lave ensuite dans une faible solution d'acide oxalique et d'eau, puis dans de l'hyposulfite de soude, et enfin dans l'eau.

2° On procède absolument comme il vient d'être dit, avec la seule différence que la dissolution de plomb est remplacée par une dissolution contenant 1 partie de nitrate d'argent pour 60 parties d'eau. Quand les épreuves sont retirées de la dissolution faible d'acide oxalique, on les plonge, soit seulement dans une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium (chlorhydrate d'ammoniaque), soit encore dans la même dissolution, mais faible, et ensuite dans une dissolution, faible également, d'ammoniaque. Enfin, on lave à grande eau.

3° On plonge le papier dans une dissolution contenant 1 partie de bromure de platine pour 40 parties d'eau; on le sèche, on le plonge dans une dissolution concentrée de tartrate de fer, et on le sèche de nouveau. On l'expose alors à la lumière sous le négatif, et, pour développer, on fait flotter l'image obtenue sur une dissolution chaude d'oxalate de potasse. On plonge alors l'image dans une dissolution étendue d'acide oxalique, on lave à grande eau et on laisse sécher.

Willis déclare avoir obtenu de bons résultats avec le procédé au platine que nous venons de décrire; en 1878, il y apporta une modification qui, tout en le simplifiant, permettait d'obtenir avec plus de certitude des épreuves d'une régularité et d'une inaltérabilité plus parfaites. Cette

amélioration, pour laquelle Willis prit un second brevet, consistait principalement dans l'élimination du sel d'argent et dans l'addition du chlorure double de platine et de potassium à la dissolution développatrice ([1]).

Nous donnons ici un court extrait emprunté au brevet pris par Willis.

Le papier, ou tout autre support convenable, est préparé avec une dissolution composée comme il suit :

Eau	30
Chlorure de platine et de potassium	1
Oxalate de peroxyde de fer......................	4,5
Chlorure de plomb	0,13

Après séchage, le papier est exposé au soleil sous un négatif, et on développe l'image en la faisant flotter ou en la plongeant dans une dissolution chaude de

Eau..	30
Chlorure de platine et de potassium............	0,5
Oxalate de potasse	8

Les opérations ultérieures sont identiques à celles qui ont été faites précédemment.

Willis déclare en outre, dans son brevet, qu'il lui est arrivé souvent de remplacer les sels de platine ci-dessus mentionnés par d'autres sels de platine ou par des sels d'autres métaux, tels que l'or, l'iridium ou le palladium; il ajoute que, parfois, il négligea complètement le chlorure

([1]) Specification of W. Willis jun. A. D. 1878, 12th July, n° 2800.

de plomb ou qu'il le remplaça par du chlorure de mercure; enfin, selon lui, les autres sels de platine ou les sels d'autres métaux peuvent être substitués, dans le développateur, au chlorure de platine et de potassium, bien que ce sel soit, en général, préférable à tous les autres.

En 1880, Willis prit un troisième brevet ([1]) relatif à une nouvelle amélioration du procédé au platine. Elle consistait à augmenter considérablement la quantité de sel de platine contenue dans la dissolution préparatoire, tout en ayant soin de n'ajouter, ni à cette dernière les sels de platine et de plomb, ni à la dissolution développatrice le sel de platine; non seulement ces modifications rendent le procédé plus simple et plus économique, mais, en outre, elles permettent d'éviter absolument la coloration des parties blanches des épreuves, danger toujours à craindre quand on emploie les sels de plomb ou d'argent.

Dans ce brevet, Willis indique pour sa dissolution sensibilisatrice la composition suivante ([2]) :

Eau	30
Protochlorure de platine et de potassium	4,2
Oxalate de peroxyde de fer	4,2

et il ajoute qu'il a l'habitude d'employer, pour une surface de 1000^{cq}, une quantité de protochlorure de potas-

([1]) Specification of W. Willis jun. A. D. 1880, 15th March, n° 1117.

([2]) Dans ce brevet, Willis spécifie qu'il emploie les sels de protoxyde de platine (platinous salts), tandis que, dans les brevets précédents, il parlait seulement, d'une manière générale, du chlorure de platine et de potassium (potassic chloroplatinite). Plusieurs journaux photographiques allemands ont traduit cette dernière expression par *Kaliumplatinchlorid*.

sium et de platine qui ne peut être inférieure à $0^{gr},12$, mais qui s'élève souvent jusqu'à $0^{gr},27$ et plus.

Willis parle aussi de dissolutions perfectionnées qui peuvent contenir du citrate ou du tartrate de soude, de potasse ou d'ammoniaque, ou encore des mélanges de ces sels, ou enfin de l'acétate de soude, de potasse ou d'ammoniaque, du phosphate monobasique ou bibasique d'ammoniaque ou du phosphate monobasique de soude. L'auteur est muet sur l'efficacité de ces dissolutions et sur les diverses propriétés qu'elles peuvent avoir; il se contente de les mentionner.

Le procédé destiné à l'obtention des platinotypies, dont nous avons parlé plus haut, a été souvent l'objet de contrefaçons et de modifications, mais ces essais n'ont pas été heureux. Le docteur Koninck (1) a fait connaître un procédé analogue à celui de Willis, dans lequel le protochlorure de platine semble être remplacé par le bichlorure. D'après son propre dire, le docteur Koninck n'a obtenu que des épreuves grises; cette coloration était causée par l'extrême acidité du bichlorure, propriété qui empêche la réduction de se faire complètement (2).

Cette assertion est confirmée par une remarque ultérieure du docteur Koninck qui a constaté une amélioration dans les résultats en employant une dissolution de seignette (3) rendue alcaline au moyen de soude caustique.

(1) *Photographische Mittheilungen*, 16e année, p. 73.

(2) *Voy.* à ce sujet, p. 28.

(3) Tartrate de soude et de potasse.

En 1880, Roppe ([1]) se livra à des recherches analogues; il s'efforça de remplacer le protochlorure de platine et de potassium peu connu, employé par Willis, par le bichlorure de platine plus facile à obtenir ou par le sel double de soude. Roppe espérait ainsi répandre l'emploi du procédé au platine et le rendre plus accessible à tous.

Comme l'avait fait Willis dans son second procédé, Roppe ajouta un des sels mentionnés plus haut à la dissolution développatrice. Mais ce mode d'opération présente le grave inconvénient de faire disparaître trop tôt, surtout dans les bains pauvres en platine, le sel de protoxyde de fer qui s'est formé avant le complet achèvement du travail de réduction, de sorte qu'il est difficile de donner assez de vigueur aux épreuves.

De plus, il est bon de remarquer que des opérations de ce genre, dans lesquelles le développateur contient du platine, ne peuvent s'effectuer sans perdre un peu de dissolution, soit que quelques gouttes se répandent à terre, soit qu'une partie du liquide adhère aux épreuves; dès lors, les frais deviennent assez considérables, et le procédé ne peut convenir aux travaux pratiques.

Le dernier perfectionnement apporté par Willis à son procédé a fait disparaître ce double inconvénient, par suite de l'élimination du sel de platine du développateur et de l'addition d'une plus grande quantité de platine à la dissolution préparatoire. Par suite de l'exposition à la lumière, il se forme une image provisoire; plongée dans le liquide

([1]) *Correspondance photographique* 1880, p. 38, dans le *Bulletin de l'Association belge de photographie,* T. VI, p. 302.

développateur, dans un bain de platine concentré, elle se transforme en une image de platine.

Les perfectionnements considérables qu'a reçus le procédé au platine (sensibilité, simplicité des manipulations, inaltérabilité des épreuves) et la facilité avec laquelle il rend des effets que les autres procédés photographiques sont impuissants à reproduire, nous ont engagés à l'étudier avec la plus scrupuleuse attention.

Mais, pour des raisons faciles à comprendre, le brevet de Willis ne contient que des indications générales; les raisons qui conduisent à préférer telle ou telle préparation n'y sont pas exposées; enfin, les données sur les résultats obtenus au moyen des différentes substances manquent complètement. Dans ces conditions, nous avons cru nécessaire d'étudier de plus près (indépendamment des publications antérieures) la série des sels de platine et de fer dont nous pensons pouvoir recommander l'usage, et d'examiner les motifs qui doivent guider l'opérateur dans l'emploi des différentes solutions développatrices.

Les sels de fer.

Tous les sels de peroxyde de fer, mis en présence des substances organiques, sont plus ou moins sensibles à la lumière, en même temps que l'action de cette dernière les réduit à l'état de sels de protoxyde. En principe, on peut donc employer tous les sels de peroxyde pour obtenir des épreuves au platine, à condition de se servir,

comme supports, de substances organiques telles que le papier, la gélatine, la colle d'amidon, etc. Toutefois, on devra accorder la préférence aux sels de fer qui donnent les réductions les plus rapides et n'exigent, par conséquent, qu'une très courte exposition à la lumière.

En outre, si l'on fait choix d'un sel de fer, il ne faudra pas perdre de vue que les acides trop énergiques, et en particulier les acides minéraux, ne doivent pas être libres dans le procédé de réduction ; en effet, ils empêchent la réduction du sel de platine, et, par suite, s'opposent au développement de l'épreuve. C'est pour cette raison qu'il faut renoncer à employer le mélange, pourtant très sensible, de perchlorure de fer et d'acide oxalique, attendu qu'il se produit de l'acide chlorhydrique libre sous l'action de la lumière. On devra donc donner la préférence aux combinaisons qui réunissent les sels de peroxyde et les acides organiques, c'est-à-dire aux sels organiques de peroxyde de fer.

Entre tous ces sels, les recherches du docteur Eder ([1]) assignent le premier rang à l'oxalate et à son sel double qui possèdent à un très haut point la faculté d'absorber la lumière ; après ces deux corps, on peut mentionner le tartrate et le citrate.

Le docteur Eder mesurait la sensibilité de ces sels dissous dans l'eau d'après la quantité de protoxyde de fer qui s'était formé à la suite d'une exposition à la lumière de durée invariable. Le tableau ci-dessous donne les différents

([1]) Doct. Eder, *Neue Untersuchungen über lichtempfindliche Eisensalze etc. Phot. Corresp.* 1880 ; T. XVII, p. 219.

degrés de sensibilité qui résultent des analyses photochimiques faites par le docteur Eder, à une température de 17° à 20° C.

Perchlorure de fer et acide oxalique	100
Oxalate de peroxyde de fer	89
Oxalate double d'ammoniaque et de peroxyde de fer.	80
Oxalate double de potasse et de peroxyde de fer	78
Tartrate de peroxyde de fer	80
Tartrate d'ammoniaque et de peroxyde de fer	80
Citrate » » »	15
Perchlorure de fer et acide citrique	19
Perchlorure de fer et acide tartrique	25

Ces nombres ne sont exacts que pour des dissolutions de perchlorure de fer de 1 à 5 pour 100 ou pour une quantité équivalente de sel de peroxyde; en général, le degré de sensibilité augmente avec le degré de concentration, en même temps que diminuent les différences qui existent entre les quantités de sels de protoxyde contenues dans les diverses solutions. C'est pour cette raison que les dissolutions étendues d'eau se comportent, sous l'action de la lumière, tout différemment des sels de fer que l'on vient de nommer, étendus et séchés sur le papier.

Pour apprécier ces différences de sensibilité, le docteur Eder imbibait des dissolutions de ces sels plusieurs bandes de papier, qu'il exposait à la lumière sous un photomètre de Vogel, après les avoir fait sécher. Il traitait ensuite ces bandes de papier par une dissolution de ferricyanure de potassium et l'intensité de la couleur bleue lui indiquait le plus ou moins de lumière absorbée. Ces recherches firent reconnaître le mélange de perchlorure de fer et d'acide oxalique

comme étant le plus sensible à la lumière; après lui vient l'oxalate de peroxyde de fer que suivent l'oxalate de peroxyde de fer et d'ammoniaque, l'oxalate de peroxyde de fer et de soude, et enfin l'oxalate de peroxyde de fer et de potasse, encore moins sensible.

Au point de vue de la sensibilité, les sels diffèrent moins les uns des autres que leurs dissolutions étendues d'eau; les sels de soude, notamment, ont presque la même sensibilité que le sel d'ammoniaque.

Le point essentiel du procédé de réduction que ces sels subissent sous l'action de la lumière est la décomposition du carbone en acide carbonique, par suite de la formation du sel de protoxyde correspondant. Cette décomposition, du moins celle qui a lieu quand la dissolution est exposée à la lumière, a été observée pour la première fois par Döbereiner [1] en 1831, plus tard par Suckow [2], Draper [3], Reynolds [4] et Eder [5]. Elle a lieu très régulièrement avec l'oxalate, car l'acide carbonique mis en liberté est exactement équivalent à la quantité théorique; elle est beaucoup moins régulière quand on emploie le citrate et le tartrate, attendu qu'il se produit alors en même temps que l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'acide oxalique, etc.

De tous les sels de fer étudiés par Eder, le plus sensible à la lumière, l'oxalate de perchlorure de fer, est malheureu-

(1) SCHWEIGGER'S *Journal*, T. LXII, p. 90.
(2) *Ueber die chem. Wirkungen des Lichtes;* 1832, p. 27.
(3) DINGLER, *Polytechn. Journal;* T. CXLVI, p. 29.
(4) *Brit. Journal of Phot.;* 1861, p. 9.
(5) *Phot. Corresp.;* 1880, T. XVII, p. 219.

sement impropre à la production des épreuves sur platine, comme nous l'avons déjà fait remarquer.

Au contraire, il a été reconnu que les oxalates, citrates et tartrates sont, en général, d'un emploi plus avantageux; pour nous en assurer, voici l'expérience à laquelle nous nous sommes livrés.

On appliqua les dissolutions des sels [1] que nous avons désignés [2], mélangées avec une quantité égale de protochlorure de platine et de potassium. sur des bandes de papier que l'on exposa ensuite au soleil, après séchage, sous une échelle de papier. On développa ensuite avec une dissolution chaude d'oxalate de potasse, et l'on reconnut que les bandes traitées par l'oxalate de peroxyde de fer, étaient :

1° d'un noir plus foncé,

2° d'une sensibilité plus grande que les bandes traitées par le tartrate et le citrate.

D'autres expériences prouvèrent que l'acétate était très peu sensible et que le formiate, au bout de très peu de temps, provoquait, même étant maintenu dans l'obscurité, la réduction du sel de platine.

Les doubles sels d'oxalate de peroxyde de fer possèdent le précieux avantage, que n'a pas l'oxalate de peroxyde de fer, de se préparer facilement sous une forme déjà cristallisée.

(1) La concentration des dissolutions a été fixée de telle sorte que, après l'exposition à la lumière, il y avait deux molécules de sels de protoxyde de fer pour une de protochlorure de platine.

(2) *Voir* à ce sujet le chapitre Les Sels de Platine, p. 34.

Dès lors, il était important de chercher de quelle utilité ces sels pouvaient être pour le procédé au platine et au fer. Le sel de potasse ne se dissout qu'incomplètement, et, par conséquent, ne peut être employé. Quant au sel de soude et au sel d'ammoniaque, les travaux très complets du docteur Eder ont fait pleinement connaître la quantité d'eau avec laquelle ils cristallisent et surtout la forme cristalline qu'ils affectent, mais ils ne répondent pas aux espérances qu'ils avaient fait concevoir; en effet, les papiers préparés à l'aide de ces sels ne présentent qu'une sensibilité très faible et les épreuves qu'ils servent à obtenir, sont bien inférieures — sous le rapport de l'intensité et de la vigueur des ombres — aux épreuves préparées avec l'oxalate de peroxyde de fer.

Nous avions supposé, pour expliquer cet insuccès, que la réduction du double sel ne pouvait s'opérer complètement, en l'exposant à la lumière, avec autant de facilité et de régularité que lorsqu'on emploie l'oxalate de fer; aussi, pour obvier à cet inconvénient, avions-nous songé à réduire de moitié la quantité de double sel contenue dans la préparation, et à ajouter le reste du fer indispensable à l'état de chlorate de fer libre. Cette combinaison n'aboutit à aucun résultat complet; à la vérité, l'intensité des noirs s'était améliorée, mais la sensibilité avait encore diminué et les épreuves affectaient une tonalité jaunâtre très désagréable à l'œil.

Ces expériences nous firent acquérir la certitude que l'oxalate de peroxyde de fer était la seule substance capable de donner de bons résultats quand on l'employait pour

le procédé au platine; aussi est-ce la seule substance sensible que nous ayons employée dans la suite.

L'oxalate de peroxyde de fer se forme en dissolvant du sesquioxyde de fer hydraté dans l'acide oxalique ([1]); il se forme alors une dissolution d'un brun vert, qui, en s'évaporant, laisse un résidu sirupeux, de couleur brune, et qu'il est impossible de faire cristalliser. Si l'on conserve cette dissolution dans une obscurité complète, à une température de 15° à 30°, on peut la conserver plusieurs mois sans qu'elle subisse d'altération ([2]). En revanche, si on l'expose à une température plus élevée, si, par exemple, on la chauffe pendant plus d'une heure à 50°, on la voit peu à peu se réduire en oxalate de protoxyde de fer. Ce procédé est beaucoup plus rapide si la dissolution ou les papiers que l'on a préparés avec elle, sont soumis à l'action de la lumière. L'oxalate de protoxyde de fer qui se forme alors, est une poudre jaune-clair, cristalline, extrêmement difficile à dissoudre dans l'eau et qui, même à l'état humide, reste insensible à l'action de l'air et de la lumière ([3]). Humectée avec des dissolutions d'oxalates alcalins, cette poudre acquiert une puissance de réduction très considérable.

Nos recherches nous ont permis de constater que cette

([1]) Sur la formation de l'oxalate de peroxyde de fer, consulter la *Partie pratique*.

([2]) Dr EDER ET E. VALENTA. *Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze*. Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, Deuxième partie, Octobre 1880.

([3]) Une partie du sel est dissoute dans 5000 parties d'eau à 15° C.

faculté est partagée par les dissolutions d'alcalins acétiques, citriques, tartriques, benzoïques, succiniques, boraciques et phosphoriques, ainsi que par les dissolutions d'alcalis ou de carbonates alcalins.

Ces dissolutions donnent naissance à des doubles sels solubles ou à des sels de protoxyde de fer insolubles doués d'une grande puissance réductrice. En particulier, les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins donnent naissance à un véritable protoxyde de fer qui est, comme on le sait, un réducteur très énergique.

Les sels de platine.

Les sels de platine jouent un rôle encore plus important que celui des sels de fer dans le procédé que nous étudions, car ils constituent, le platine métallique surtout, l'élément au sein duquel les images doivent, en définitive, être produites. Nous avons déjà vu que la production des images nécessitait un procédé de réduction; par conséquent, on ne devra employer, dans le procédé au platine, que des sels de platine facilement réductibles comme on l'a indiqué plus haut, et qui n'exigent pour cela qu'une faible quantité de sels de protoxyde de fer; de plus, comme l'opérateur est obligé, pour préparer son papier, de traiter les sels de platine par une dissolution ferrique ([1]), il devra rejeter tous les composés de platine dont la combinaison avec les sels de fer pourrait donner

([1]) *Voir* la *Partie pratique*.

lieu à des réactions accessoires capables de troubler l'opération.

Les combinaisons de chlore, de brome et d'iode sont, de tous les sels de platine, celles qui remplissent le mieux la première condition; au contraire, les sulfites, les combinaisons de cyanures doubles et les sels à bases d'ammonium et de platine sont difficiles ou impossibles à réduire.

En outre, la production des sels réductibles que nous avons nommés en premier lieu est plus facile, partant plus économique que celle des autres.

La marche de la réaction chimique qui se produit a été exposée par Berkeley [1] dans cette formule d'une grande simplicité :

Pour le chlorure platineux :

$$\underbrace{6\,(\mathrm{FeO},\,\mathrm{C^2O^3})}_{\text{Oxalate de protoxyde de fer.}} + \underbrace{3\,\mathrm{PtCl}}_{\text{Chlorure platineux.}} = \underbrace{2\,(\mathrm{Fe^2O^3},\,3\,\mathrm{C^2O^3})}_{\text{Oxalate de peroxyde de fer.}} + \underbrace{2\,\mathrm{Fe^2Cl^3}}_{\text{Chlorure ferrique.}} + \underbrace{3\,\mathrm{Pt}}_{\text{Platine.}}$$

Pour le chlorure platinique, on aurait, par analogie :

$$\underbrace{12\,(\mathrm{FeO},\,\mathrm{C^2O^3})}_{\text{Oxalate de protoxyde de fer.}} + \underbrace{3\,\mathrm{PtCl^2}}_{\text{Chlorure platinique.}} = \underbrace{4\,(\mathrm{Fe^2O^3},\,3\,\mathrm{C^2O^3})}_{\text{Oxalate de peroxyde de fer.}} + \underbrace{\mathrm{Fe^2Cl^3}}_{\text{Chlorure ferrique.}} + \underbrace{3\,\mathrm{Pt}}_{\text{Platine.}}$$

Le plein effet de cette réaction est arrêté dans sa réalisation par suite du dégagement de gaz que nous avons remarqué lors du traitement des images par les dissolutions d'oxalate de potasse.

(1) *Phot. News*, 1882, p. 157.

Voici quelle est, évidemment, la raison de ce dégagement de gaz : les résidus d'acide oxalique unis au fer sont remplacés par le chlore et s'échappent sous la forme d'acide carbonique gazeux. Dès lors, il est bien probable que le cours de l'opération est loin d'être aussi simple qu'on pouvait le supposer au premier abord, et qu'elle présente, au contraire, d'assez difficiles complications. Rappelons-nous, à ce sujet, que le sel de platine subit également, sous l'action de la lumière, une légère modification.

Quoi qu'il en soit du procédé, le chlorure platinique exigera toujours, pour être complètement réduit, deux fois plus d'oxalate de protoxyde de fer que le chlorure platineux. Il est donc évident qu'il ne saurait être indifférent de faire choix, pour la production des images, d'un sel de protoxyde de platine, comme Willis, ou d'un sel de peroxyde de platine, comme Koninck et Roppe.

Dans le premier cas, la quantité indispensable de protoxyde de fer pourra être moins considérable que dans le second, et, comme le protoxyde de fer ne se forme qu'à la lumière, l'emploi du sel de protoxyde de platine sera beaucoup plus rapide que celui du sel de peroxyde de platine.

Dans tout procédé d'impression photographique, la production la plus rapide donnera des images faibles ou floues, selon que l'on emploiera des négatifs durs ou mous. Au contraire, une préparation agissant lentement donnera des épreuves dures ou brillantes, selon le négatif employé.

En résumé, on devra, dans tous les cas, faire choix du sel de protoxyde de platine comme sel normal, et y

ajouter un peu de sel de peroxyde si les négatifs employés sont mous, beaucoup s'ils sont gris.

Nous avons acquis la certitude que ceux des sels de protoxyde de platine qui remplissaient le mieux toutes les conditions requises étaient le chlorure de platine et le sel double de platine et de brome; les sels de potasse sont encore préférables. Les sels doubles d'iodure de platine ne peuvent être employés, car leur mélange avec les dissolutions de peroxyde de fer donne lieu à une réduction causée par la séparation de l'iode.

Les sels simples de platine qui peuvent être utilisés, notamment le chlorure et le bromure de platine, sont insolubles dans l'eau; il faudrait donc, pour les employer, les faire dissoudre dans les acides haloïdes correspondants; or nous avons déjà vu que les dégagements d'acides rendaient cette opération impossible [1].

Le chlorure et le bromure double de platine et de potassium ont l'avantage d'être produits et purifiés assez facilement; en revanche, ils présentent un sérieux inconvénient, c'est de ne pouvoir être mélangés avec le chlorure

[1] La formule qui convient au protochlorure de platine est $PtCl$; comme le bichlorure de platine, ce corps est insoluble dans l'eau; dissous dans l'acide chlorhydrique, il donne naissance à un protochlorure de platine et d'hydrogène $PtCl, HCl$, corps analogue au bichlorure de platine et d'hydrogène $PtCl^2, HCl$.

Cette dernière combinaison est souvent appelée, à tort, bichlorure de platine; le bichlorure de platine du commerce contient en plus 3 équivalents d'eau de cristallisation. Quant à nous, nous avons adopté, pour plus de rapidité, la désignation habituelle et nous avons appelé bichlorure de platine la combinaison citée plus haut, qui a pour formule $PtCl^2, HCl + 3HO$.

platinique et son sel double sans donner un précipité insoluble de chlorure double de platine et de potassium.

Cet inconvénient n'est pas à craindre avec les sels de sodium, de lithium et de magnésium; mais les deux premiers cristallisent très difficilement; aussi est-on obligé de prendre beaucoup de précautions pour les obtenir purs; de plus, leur prix de revient est assez élevé. En outre, ils sont très hygrométriques et déliquescents, et, comme la quantité qu'ils peuvent contenir est très variable, il faut user de beaucoup de précautions pour obtenir des pesées exactes.

Le sel de magnésium n'est pas déliquescent, mais, comme sa cristallisation est difficile, on a de la peine à l'obtenir pur.

Quant aux sels de calcium, de baryum et de strontium, il est impossible de les employer, car ils forment avec l'oxalate de peroxyde de fer des précipités insolubles.

L'examen consciencieux des avantages et des inconvénients présentés par les différentes combinaisons du platine, nous a conduits à faire choix des sels de potasse, et spécialement du chlorure double de platine et de potassium, attendu que la production du chlorure est infiniment moins compliquée que celle du bromure. D'ailleurs, nos recherches nous ont fait acquérir la certitude que, pour l'obtention des images, les doubles sels de potasse, de soude, de lithium et de magnésium donnaient des résultats identiques, au point de vue de la facilité de la réduction comme à celui de l'aspect des épreuves obtenues.

Pour pouvoir adapter au caractère des négatifs à imprimer, la préparation du chlorure de platine et de potassium, nous dûmes renoncer à ajouter directement du sel de protoxyde de platine; en effet, le mélange d'un double sel de chlorure platinique nous était interdit et, de plus, le sel de peroxyde de platine, qui nous aurait convenu, était d'un prix trop élevé et d'une réduction trop difficile pour pouvoir être employé. En revanche, nous essayâmes d'ajouter des substances oxydantes à la solution employée pour l'opération ; ces substances ne la modifient pas immédiatement, mais elles transforment en sel de peroxyde une partie plus ou moins grande du sel de chlorure platineux quand la dissolution appliquée sur le véhicule est sèche. Nous donnons plus loin des indications précises à ce sujet.

Des substances propres au développement des images au platine.

En insolant un papier préparé avec un mélange de chlorure de platine et de potassium et d'oxalate de peroxyde de fer, on obtiendra une image faible, mais nettement dessinée, et formée surtout d'oxalate de protoxyde de fer ([1]). Ce sel possède un faible pouvoir réducteur, mais suffisant toutefois pour que l'on voie se produire, en laissant l'image

([1]) Le peu de durée de l'action lumineuse qui suffit à la production des images ne permet pas de constater à l'œil nu les modifications subies par le sel de platine.

à l'eau chaude, une réduction partielle du sel de platine.

Pour rendre cette réduction plus complète, c'est-à-dire pour obtenir une image plus vigoureuse, il faudra faire choix de substances développatrices capables d'augmenter le pouvoir réducteur de l'oxalate de protoxyde de fer. Nous avons déjà parlé de substances analogues, à propos des sels de fer, et nous avons indiqué leurs propriétés. Pour plus de brièveté, nous appellerons les dissolutions de ces sels : *substances développatrices*.

Quelques-unes conservent leurs propriétés lorsqu'elles sont froides ou étendues d'eau; d'autres, au contraire, ont besoin d'être employées chaudes et concentrées pour produire leur effet avec toute la rapidité et l'intensité désirables. Si le phénomène de réduction était long à se produire, les sels de platine et de fer seraient dissous avant d'avoir pu agir l'un sur l'autre, et alors, de deux choses l'une : ou la réduction n'aurait pas lieu parce que les solutions étendues seraient sans action l'une sur l'autre, ou elle se produirait seulement dans le liquide développateur, et non pas sur le support de l'image.

Le tableau suivant donne un classement des divers développateurs que nous avons expérimentés, rangés par ordre d'énergie; à l'exception de la potasse caustique, du carbonate de sodium et de l'ammoniaque, tous doivent être employés concentrés et à une température de 80° C ([1]).

1° L'acétate de sodium est très énergique, il produit des

([1]) Pour faire ces expériences, nous avons coupé en bandes une feuille de papier au platine, insolée sous une cache de papier, et nous avons trempé ces bandes dans les différentes solutions.

images d'une grande douceur, mais qui deviennent jaunes par suite de la formation d'un sel de peroxyde de fer basique. Bien que cette teinte jaunâtre ne résiste pas à l'action de l'acide chlorhydrique, nous avons essayé d'empêcher le dépôt de l'acétate de peroxyde de fer insoluble, en acidulant assez fortement le bain développateur au moyen de l'acide oxalique ou citrique.

2° L'acétate de soude additionné d'acide oxalique agit comme l'acétate de soude employé seul, mais il donne des blancs plus nets.

3° Le citrate de potasse possède les mêmes propriétés que le n° 2.

4° Les dissolutions chaudes de carbonate de soude 5° Le citrate d'ammonium neutre 6° Le citrate d'ammonium acide (celui que l'on emploie pour développer les épreuves au chlorure d'argent) 7° L'oxalate de potasse 8° Le sel de seignette 9° Le benzoate d'ammoniaque 10° Le succinate de protoxyde de sodium	ont tous les mêmes propriétés; cependant, les dissolutions de sels formées des n°s 4, 9 et 10, donnent naissance à des images teintées de jaune, par suite de la formation des sels de peroxyde de fer basiques; c'est aussi pour la même raison qu'il se forme, dans le bain développateur, un précipité insoluble.
11° La potasse caustique (dissolution étendue, 1 pour 25) 12° Le carbonate de soude 13° Le phosphate de soude	ont des propriétés analogues, mais moins énergiques que les développateurs ci-dessus mentionnés.

14° L'eau chaude
15° L'ammoniaque
16° L'acide oxalique
} n'ont qu'une propriété développatrice extrêmement faible.

Lorsque l'on fait un usage pratique du procédé au platine, il faut s'abstenir entièrement d'employer les citrates dont le prix est trop élevé; quant au carbonate de soude, au benzoate d'ammonium et au succinate de protoxyde de sodium, on ne peut s'en servir pour les raisons que nous avons exposées ci-dessus.

Il est également impossible de faire usage de potasse caustique, de phosphate de soude et des dissolutions rangées sous les numéros 14, 15 et 16, vu la faiblesse de leur énergie réductive.

Les meilleurs développateurs sont, à notre avis, l'acétate de soude additionné d'acide oxalique, l'oxalate de potasse et le sel de seignette; en dépit de son prix élevé, c'est à l'oxalate de potasse que nous donnerons la préférence; en effet, il sert très fréquemment à l'obtention des négatifs, ce qui fait qu'il se trouve entre les mains de la plupart des photographes praticiens et amateurs.

De l'influence des substances étrangères sur les dissolutions préparatrices et développatrices.

Il existe un grand nombre de corps dont la présence dans la dissolution développatrice, et surtout dans la dissolution préparatrice, exerce une influence toute particulière sur la nature et le caractère des images. Pour éviter les

insuccès, il faudra apporter la plus scrupuleuse attention à la pureté et à la bonne composition des matériaux, et ne pas se départir de la plus minutieuse surveillance à l'égard des solutions que l'on emploiera.

INFLUENCE DES ACIDES.

De même que le liquide sensibilisateur, le développateur doit être formé d'un réducteur acide; s'il en était autrement, la formation des sels basiques de fer donnerait au papier une teinte jaunâtre dont il serait impossible de le débarrasser en le traitant avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, ou même avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique. Pour avoir ignoré cette particularité, nous avons eu à subir de nombreux insuccès, aussi croyons-nous devoir recommander instamment aux opérateurs d'accorder à ce point une attention toute spéciale. D'un autre côté, l'excès d'acidité produit souvent des effets aussi funestes que peut le faire l'absence d'acidité; cela est particulièrement vrai pour les acides organiques et surtout pour les acides minéraux en liberté.

L'acidité en excès dans la dissolution préparatrice empêche la réduction complète du platine et rend les images floues.

Voici comment il serait possible d'expliquer ce phénomène : pendant le développement, il se forme du bioxalate de potasse qui n'a sur l'oxalate de protoxyde de fer qu'une assez faible action dissolvante; le sel de platine se

porte alors sur le liquide développateur, avant que sa réduction ait le temps de s'effectuer.

Nous avons constaté que l'excès de l'acide oxalique ([1]) contribuait tout spécialement à produire des phénomènes de solarisation, sans qu'il fût besoin, pour cela, d'une longue exposition à la lumière; les ombres les plus foncées des images cessent d'être noires et acquièrent une tonalité grise, plus claire que les demi-tons sombres les plus rapprochés.

On n'ignore pas que les dissolutions acides pénètrent le papier plus facilement que les dissolutions neutres; aussi, une préparation qui serait par trop acidulée pénétrerait-elle trop avant dans le papier et pourrait-elle même le traverser; l'image, dans ce cas, au lieu de rester à la surface du papier, s'enfoncerait à l'intérieur et, par conséquent, perdrait toute vigueur.

A la suite de nombreuses expériences, nous avons acquis la certitude qu'il fallait s'abstenir absolument de l'emploi des acides minéraux libres ([2]); de plus, comme nous en avons fait la remarque tout à l'heure, la solution d'oxalate de peroxyde de fer doit être acidulée avec de l'acide oxalique, de telle sorte qu'il y ait de 6^{gr} à 8^{gr} d'acide pour 100^{gr} de peroxyde.

La présence des acides en liberté exerce sur la tonalité des images une curieuse influence. Si l'on emploie des

([1]) Ces acides peuvent se rencontrer dans le protochlorure double de platine et de potassium mal préparé, aussi faut-il toujours faire l'essai de cette préparation pour voir si elle produit une réaction neutre.

([2]) Ce phénomène a déjà été constaté à la suite de l'emploi d'une dissolution sensibilisatrice, mélangée avec 8 pour 100 d'acide oxalique.

solutions complètement neutres ([1]), les images tirent sur le brun noir; une légère addition d'acide leur donne une coloration bleue. Ce phénomène en rappelle d'autres, presque semblables, qui se produisent lors de la coloration des images d'argent par les solutions de platine.

Les acides qui se trouvent en liberté dans le bain développateur sont beaucoup moins nuisibles quand ils ne dépassent pas certaines limites. D'habitude, nous essayons de temps en temps la réaction du bain développateur, et, s'il le faut, nous ajoutons de l'acide oxalique jusqu'à ce qu'il rougisse franchement le papier bleu de tournesol.

L'acide oxalique peut être indifféremment remplacé par l'acide citrique ou tartrique, mais non par l'acide acétique qui est volatil et qui, en outre, ne s'oppose pas à la formation des sels de fer basiques.

INFLUENCE DES SUBSTANCES RÉDUCTRICES.

La présence, dans les dissolutions préparatrices ou développatrices, de substances *réductrices* telles que l'acide formique, les sulfites, etc., occasionne une réduction de l'oxalate de peroxyde de fer, et les images se trouvent voilées.

INFLUENCE DES SUBSTANCES OXYDANTES.

La présence de substances oxydantes peut donner lieu

([1]) Comme la plupart des sels métalliques, l'oxalate de peroxyde de fer a une réaction franchement acide, même quand il n'y a aucun acide en liberté; aussi, l'expression « neutre » n'est-elle pas rigoureusement applicable à l'oxalate de peroxyde de fer.

à une transformation complète ou partielle du protochlorure double de platine et de potassium en bichlorure insoluble.

Lorsqu'il se trouve dans le papier, ce bichlorure, en sa qualité de sel de peroxyde, peut modifier le caractère de l'image (la rendre plus dure), aussi les procédés d'oxydation peuvent-ils être employés avec succès pour atteindre ce but. Il va sans dire qu'il ne faut pas se servir de moyens assez énergiques pour produire l'oxydation dans la dissolution préparatrice; le précipité cristallin de bichlorure double de platine et de potassium qui se forme ne pourrait pas également se distribuer sur le support de l'image. L'oxydant que nous avons employé avec le plus de succès est le chlorate de potasse. Additionnée de ce sel, la dissolution préparatrice n'éprouve pas de profondes modifications; toutefois, quand elle sèche après avoir été appliquée sur le papier, le chlorate peut manifester ses propriétés oxydantes; on peut expliquer la réaction qui se produit alors en disant qu'il y a d'abord formation de chlorate de fer et que ce corps, excessivement variable, se décompose en séchant et amène l'oxydation du protochlorure double de platine et de potassium.

L'addition du chlorate de potasse doit être entourée de beaucoup de précautions, car la présence de ce corps dans la dissolution préparatrice, même dans une très faible proportion (0,01 pour 100) exerce sur les images une action très réelle.

L'addition de chlorate donne aux images beaucoup de brillant, mais aussi de la sécheresse, quand la quantité

ajoutée est trop considérable. De plus, on voit infailliblement diminuer l'impressionnabilité.

On peut donc obtenir les effets les plus variés en réglant convenablement l'addition du chlorate de potasse à la dissolution préparatrice, selon le négatif que l'on emploie ([1]).

Additions de palladium, d'iridium et d'or.

Nous n'avions qu'une confiance très limitée dans la bonté des résultats que pouvait nous procurer l'addition de ces métaux à la solution préparatrice, et nous n'ignorions pas que leur prix très élevé rendait leur emploi peu avantageux; toutefois, nous avons cru devoir les expérimenter, car Willis les cite à plusieurs reprises et les recommande même comme des matériaux propres par eux-mêmes à la production des images.

Les propriétés du *palladium* ne sont pas sans analogie avec celles du platine et de l'argent; il nous sembla donc qu'il devait être possible de le substituer au platine. Cette hypothèse a, du reste, été pleinement confirmée par nos expériences; de même que le chlorure de platine, le chlorure de palladium est apte à la production des images. Ces images ainsi obtenues ont une coloration brun sépia; elles se distinguent des autres en ce que leurs ombres les plus

([1]) Si, dans la dissolution préparatrice, le protochlorure de platine et de potassium était remplacé par du chlorure de platine et de soude, l'addition du chlorate de potasse ne serait pas nécessaire et l'on pourrait, à la place, substituer directement du bichlorure double de platine et de potassium à une partie du chlorure.

foncées, obtenues par une insolation prolongée, semblent plus claires, après développement, que les demi-teintes un peu sombres, de sorte que ces images semblent avoir été solarisées. Une autre particularité des images au palladium est la rapidité avec laquelle le bain d'or leur fait prendre une tonalité violette, en même temps que disparaît le phénomène (analogue à une solarisation) que nous avons mentionné plus haut.

Les mélanges de chlorure de palladium et de chlorure de platine donnent aux images une coloration brune qui tire d'autant plus sur le noir que le chlorure de palladium est en plus grande quantité.

D'ailleurs, cette coloration brune — ainsi que nous l'indiquerons dans la *Partie pratique* — peut s'obtenir d'une façon à la fois plus simple et plus économique, aussi ne croyons-nous pas devoir recommander l'usage du palladium, employé seul ou mélangé avec le platine.

L'*iridium,* également compris dans le groupe des métaux platiniques, se comporte tout autrement que le platine et le palladium, surtout quand il est en présence d'agents réducteurs. Les combinaisons d'iridium rappellent, à la vérité, celles du platine sous beaucoup de rapports; mais, d'un autre côté, elles sont loin d'être sans analogie avec les sels du groupe du fer. En dépit de l'opinion de Willis, ces considérations purement chimiques nous permirent de conclure au rejet de l'emploi des sels d'iridium dans le procédé au fer.

Néanmoins, et pour la raison que nous avons déjà donnée, nous avons essayé de nous servir du *bichlorure*

d'iridium et de ses sels doubles pour l'obtention des images. Comme nous l'avions prévu, les résultats que nous obtînmes furent absolument négatifs, car il nous fut impossible de développer aucune image à l'iridium [1].

La plupart des combinaisons d'or sont réduites en or métallique par les solutions froides d'oxalate; aussi l'emploi du bichlorure d'or et de ses sels doubles semble-t-il devoir être évité. On pourrait peut-être se servir de l'hyposulfite d'or; il n'est pas réductible par l'oxalate de peroxyde de fer, mais bien par les dissolutions chaudes d'oxalate de protoxyde de fer et de potasse.

Toutefois, nous devons avouer que nous n'avons pas obtenu de résultats sérieux en additionnant d'hyposulfite d'or les dissolutions préparatrices; aussi avons-nous complètement renoncé à employer les sels d'or dans le procédé au platine et au fer.

[1] On peut, d'après leurs propriétés, classer les métaux du groupe platine et fer de la façon suivante :

Fe.	Co.	Ni.	Cu.
Ru.	Rh.	Pd.	Ag
Os.	Ir.	Pt.	Au.

Examinons ce tableau : il nous fera facilement comprendre que le platine (Pt) et le palladium (Pd) voisins du groupe de l'or (Au) et de l'argent (Ag) peuvent servir à produire des images, au moyen des sels de fer, tandis que les combinaisons d'Osmium (Os), d'Iridium (Ir) de Ruthénium (Ru) et de Rhodium (Rh), plus rapprochés du fer (Fe), ne jouissent pas de ces propriétés.

De plus, ce tableau explique comment il se fait que les images au palladium, assez proches des images d'argent, se laissent facilement tonaliser par les dissolutions d'or, tandis que les images au platine ne possèdent cette qualité qu'à un faible degré.

Des proportions du sel de platine et du sel de fer contenues dans la dissolution préparatrice, et de la concentration de cette dernière.

Si nous considérons la réaction, expliquée plus haut, qui se produit pendant le développement, nous verrons que, théoriquement, il faut $0^{gr},69$ d'oxalate de protoxyde de fer pour réduire en platine métallique 1^{gr} de protochlorure double de platine et de potassium. Cette quantité de protoxyde qui doit être produite par l'exposition à la lumière, répondrait, dans la dissolution préparatrice, à $0^{gr},90$ d'oxalate de peroxyde de fer pour 1^{gr} de sel de platine.

Toutefois, on fera bien — ne serait-ce que pour prévenir les pertes de platine — de produire un peu plus d'oxalate de protoxyde de fer qu'il n'est besoin; cela, en faisant complètement abstraction des doutes que nous ont inspirés les assertions de Berkeley et que nous avons formulés en nous occupant des sels de platine.

Nous nous sommes livrés à une série d'expériences qui ont eu pour résultat de nous convaincre qu'un léger excès d'oxalate de protoxyde de fer est indispensable pour obtenir de bons résultats; les proportions que nous avons trouvées de sel de platine par rapport au sel de fer variaient de 1 pour 0,9 à 1 pour 1,15. Nous obtînmes nos meilleurs résultats en employant de 1 à 1,2 partie de sel de fer pour 1 partie de sel de platine. Il ne se produit qu'une réduction incomplète du sel de platine si l'on emploie une quantité de sel de fer inférieure ou supérieure à celle qui vient d'être indiquée, et l'on obtient ainsi des images floues et

des ombres qui sont grises au lieu d'être noires. Pour expliquer un pareil résultat, causé par un excès de sel de fer, il faut supposer que, pendant la durée de l'insolation nécessaire à la formation des images, il reste encore du sel de peroxyde dans les parties les plus éclairées. En se logeant entre les particules des sels de platine et de fer, ce sel de peroxyde retarderait ainsi l'apparition de l'image.

La quantité de sel de platine que l'on doit étendre sur un véhicule d'une surface déterminée (papier, étoffe, bois) dépend avant tout du résultat que l'on veut atteindre. Pour obtenir des images dans lesquelles les ombres seront très noires, il faudra compter de $0^{gr},020$ à $0^{gr},025$ de protochlorure double de platine et de potassium pour 1000^{cq} de surface; de plus, il faut remarquer qu'un véhicule d'un grand pouvoir absorbant exige une plus grande quantité de sel de platine, sous peine, pour l'opérateur, de voir l'image s'enfoncer et perdre toute vigueur. Au contraire, s'il s'agit d'images qui n'exigent pas d'ombres épaisses, ou qui soient destinées à subir des retouches ou à être coloriées après coup, (les agrandissements, par exemple), on pourra diminuer la quantité du sel de platine.

On devra donc dissoudre les sels de platine et de fer en quantité suffisante pour que la dissolution puisse déposer uniformément sur le véhicule la quantité de sel de platine indiquée plus haut.

Remarquons, de plus, que la dissolution doit être aussi concentrée que possible, si l'on veut éviter qu'elle ne pénètre dans le support; au reste, nous donnerons sur ce sujet des indications plus précises dans la *Partie pratique*.

PARTIE PRATIQUE.

Les recherches que nous avons exposées dans la *Partie théorique* de ce Traité nous ont conduits à la découverte d'un procédé pratique, grâce auquel chacun peut facilement produire des platinotypies ; nous en donnerons dans la suite l'explication détaillée.

Pour appliquer ce procédé, il faut effectuer les opérations suivantes : Préparation et sensibilisation du papier (ou des autres supports convenables), insolation, développement et achèvement de l'épreuve.

Choix et préparation du papier.

Pour mettre en œuvre le procédé au platine, on peut, en général, se servir de toute espèce de papier, à condition qu'il soit collé, uni, et débarrassé de toute impureté, surtout des particules métalliques qui s'y trouvent parfois ; disons, cependant, que toutes ces conditions sont particulièrement remplies par les papiers spécialement fabriqués pour les travaux photographiques. En outre, il

est deux qualités auxquelles il faut tenir essentiellement, la résistance du papier et le bon état de sa surface. Les papiers photographiques, que l'on trouve généralement dans le commerce, sont un peu faibles pour supporter les diverses manipulations que nous avons à décrire; ils se déchirent facilement et ne peuvent, par conséquent, être utilisés que pour l'obtention des épreuves de petit format. On doit donc leur préférer les papiers plus résistants qui ont encore un autre avantage, celui de donner aux épreuves une vigueur et une finesse qu'elles n'obtiendraient pas, tirées sur des papiers plus faibles.

Selon le genre d'épreuves que l'on voudra obtenir, on devra faire choix de papier glacé ou non glacé. Les épreuves dans lesquelles le plus petit détail a son importance, par exemple les portraits de petite dimension, demandent à être tirées sur papier glacé; au contraire, on devra se servir de papier non glacé pour celles qui doivent surtout donner une impression d'ensemble ou qui sont destinées à être retouchées à l'aide du crayon ou des couleurs, par exemple les paysages, les reproductions de tableaux, les agrandissements, etc.

La surface du papier non glacé doit être *feutrée*, mais non pas *grenue* comme celle de certains papiers à dessin. Cette sorte de papier se trouve rarement dans le commerce; c'est simplement du papier *non satiné* et qu'il faut employer, pour la Platinotypie, dans l'état où il se trouve au moment d'être envoyé au satinage par les fabricants.

Pour guider ceux de nos lecteurs qui désirent employer le procédé au platine, nous avons fait placer, à la fin de ce

volume, un spécimen des papiers dont nous nous sommes servis pour nos travaux ([1]).

Disons, enfin, qu'un grand nombre de papiers mis dans le commerce sont teintés avec du bleu d'outre-mer; ces papiers jaunissent quand ils sont traités par l'acide chlorhydrique; aussi doit-on soumettre à cette expérience tous les papiers que l'on veut employer. Les meilleurs sont ceux qui sont teintés avec du bleu de cobalt (smalt).

Avant de sensibiliser le papier, il faut lui faire subir une préparation avec une dissolution de gélatine, d'arrowroot ou de varechs. Cette préparation a pour but de remplir, en partie, les pores du papier, de manière que la dissolution sensibilisatrice ne le pénètre pas trop profondément; il faut éviter de remplir complètement les pores, sans quoi les images, n'étant formées que par une couche très mince, resteraient à la surface du papier et seraient entraînées par le bain développateur; c'est pour cette raison que le papier enduit d'albumine coagulée, par exemple, ou le papier fortement gélatiné, ne peuvent être employés.

Le degré de concentration plus ou moins élevé des dissolutions de gélatine, de colle d'amidon ou de varech que l'on emploiera, varie suivant l'espèce du papier dont on se sert : les papiers faiblement collés supportent des dissolutions concentrées, les papiers fortement collés des dissolutions étendues. Deux ou trois essais suffiront à l'opérateur pour acquérir sur ce point l'expérience nécessaire.

Pour les papiers glacés ou non glacés, dont nous avons l'habitude de nous servir, nous employons des bains de

([1]) Ces papiers sortent des fabriques de *Rives*.

gélatine [1] ou d'arrowroot [2] de 1 pour 100; ceux-ci donnent naissance à des tons brun noir, les bains gélatineux à des tons bleu noir; cette différence de coloration est plus sensible sur les papiers glacés que sur les non glacés.

La préparation qui consiste à faire flotter le papier sur les dissolutions que nous avons énumérées, est des plus simples pour ceux qui sont familiarisés avec la préparation des papiers à l'albumine ou à l'arrowroot; en revanche, les débutants pourraient bien y rencontrer quelques difficultés et se trouver embarrassés par les bulles d'air qui se produisent très facilement et adhèrent fortement au papier, surtout quand il n'est pas glacé. Aussi, feront-ils bien d'employer cette méthode, qui est aussi la nôtre, et qui consiste à plonger le papier dans les dissolutions. Voici quelle est notre manière de procéder :

PRÉPARATION DES DISSOLUTIONS.

Dissolution de gélatine.

On fait ramollir 10^{gr} de gélatine [3] dans 800^{cc} d'eau environ pendant une demi-heure; cette eau est ensuite versée dans un vase en porcelaine bien propre (ou dans un

[1] Nous employons des papiers demi-collés. Les papiers non glacés plus fortement collés peuvent être préparés avec de la gélatine, de l'arrowroot, ou avec une dissolution de 10 à 20 pour 100 de dextrine, que l'on étend avec une éponge. La dextrine recouvre le papier d'une couche provisoire qui empêche la dissolution sensibilisatrice de le pénétrer trop profondément, mais qui disparaît au lavage, de façon à permettre au papier de reprendre l'apparence veloutée qu'il avait primitivement.

[2] Les papiers se comportent de la même facon, qu'ils soient préparés avec une décoction de varechs ou à l'arrowroot.

[3] Toutes les gélatines photographiques peuvent être indifféremment employées.

récipient de fer soigneusement émaillé) et portée à la température d'environ 60° C. ; on ajoute alors à l'eau chaude la gélatine, et, quand elle est dissoute, on verse dans le mélange 3gr d'alun (1) et 200cc d'alcool (2). Cette dissolution, qui ne se prend pas en gelée si l'on a soin de la tenir dans un local chauffé (18° C.), est filtrée à travers un linge propre et reçue dans une cuvette en porcelaine ou en papier mâché, un peu plus grande que le format du papier à préparer; il faut s'arranger de façon que la dissolution s'élève de 0m,03 au-dessus du fond du récipient; sans cette précaution, on éprouverait de la difficulté à y plonger le papier.

Dissolution d'arrowroot.

On broie dans un mortier 10gr d'arrowroot avec quelques gouttes d'eau et l'on verse le mélange, en l'agitant lentement, dans 800cc d'eau bouillante; après une ébullition de quelques instants, on retire du feu le récipient qui contient alors une épaisse colle d'amidon à laquelle on ajoute encore 200gr d'alcool. Enfin, on filtre la dissolution dans une cuvette.

PRÉPARATION PARTICULIÈRE DU PAPIER.

La préparation est la même pour les deux dissolutions : on plonge d'abord les feuilles de papier, une à une, dans

(1) L'addition de l'alun a pour but de rendre la gélatine insoluble après le séchage, et, par conséquent, plus capable de résister à la chaleur de la dissolution développatrice.

(2) L'addition de l'alcool est absolument nécessaire pour empêcher la formation des bulles d'air qui, sans cette précaution, se produiraient en grand nombre.

la dissolution, sur la face où l'on veut que l'épreuve soit reproduite, en commençant par un des petits côtés de la feuille; on fait ensuite disparaître, au moyen d'un pinceau, les bulles d'air qui adhèrent au papier, puis on retire les feuilles avec précaution, on les retourne et on les replonge dans la dissolution. Il faut avoir soin de remuer doucement le récipient, de façon que les feuilles soient toujours immergées. Après un bain de deux à trois minutes, on saisit le papier par deux coins, on le retire d'un seul coup de la dissolution et on le suspend, pour le faire sécher, soit à des cordes avec des crochets, soit à des tringles en bois avec des épingles. Si quelques bulles d'air adhéraient au verso, il ne faudrait pas s'en occuper; au recto, on les fait disparaître du bout du doigt.

Pour sécher le papier, il faut le tenir dans un local bien chauffé; la température doit y être assez élevée pour que la dissolution de gélatine puisse s'égoutter sans former un petit bourrelet solide sur le bord inférieur de la feuille.

Comme on suspend les feuilles verticalement pour les faire sécher, la partie inférieure reçoit toujours plus de gélatine que la partie supérieure; aussi devra-t-on recommencer la manipulation que nous avons décrite plus haut, mais en retournant les feuilles, gélatinisées pour la seconde fois, avant de les suspendre pour les sécher.

On arrive très vite à bien préparer le papier; si l'on a soin de procéder à un prompt séchage (en exposant les feuilles, pendant l'hiver, à la chaleur d'un poêle; pendant l'été, au soleil), il suffit de mettre un intervalle de quinze à vingt minutes entre les deux gélatinisations.

Les feuilles complètement séchées doivent être préservées de la poussière et de l'humidité ; leur conservation étant indéfinie, on peut les préparer longtemps à l'avance.

Préparation des autres supports.

TISSUS DE LIN ET AUTRES ÉTOFFES.

Ces tissus doivent être préparés comme le papier. Pour les obtenir bien plans, il est indispensable de les tendre, en les fixant sur les bords par des aiguilles à brocher. Quand les morceaux d'étoffe sont petits, il suffit de les presser entre deux feuilles de carton, pour faire disparaître les plis qui se produisent après le séchage.

BOIS.

On imbibe, jusqu'à saturation, de gélatine dissoute ou de colle d'arrowroot à 3 pour 100, des plaques de bois soigneusement rabotées et polies. Pour les empêcher de jouer, il faut, dès que leur surface est sèche, les conserver serrées entre deux planches.

Sensibilisation du papier.

Le mélange de chlorure double de platine et de potassium, et d'oxalate de peroxyde de fer, dont nous avons parlé dans notre *Partie théorique,* étant très sensible à la lumière, il faudra avoir grand soin, quand on voudra s'en servir, d'opérer dans une obscurité presque complète.

La lumière de la lampe n'est pas bonne à employer, à cause de la couleur jaune de la dissolution sensibilisatrice; en effet, l'opérateur qui enduit le papier ne peut distinguer les parties déjà préparées de celles qui ne le sont pas, et il a beaucoup de peine à éviter de laisser des places sèches, de faire des éraflures, ou de commettre d'autres fautes. L'éclairage le plus favorable est la lumière du jour adoucie, l'opérateur se tenant, par exemple, dans le fond d'une chambre, les rideaux baissés; quelle que soit la faiblesse de la lumière, il faut n'y laisser exposé le papier sensibilisé que le temps strictement indispensable à l'opération; sans cette précaution, l'image se voile bientôt. La dissolution sensibilisatrice devra être tenue dans l'obscurité et n'être exposée à la lumière qu'autant qu'on s'en servira pour l'appliquer sur le papier.

Préparation du chlorure double de platine et de potassium [1]

Les rares indications fournies par les divers traités, au sujet de la production de ce sel, sont absolument insuffisantes; aussi avons-nous expérimenté les différentes méthodes en usage, pour nous arrêter à celle qui, tout en étant d'une application simple et rapide, donne les meilleurs résultats; comme matière première, nous avons fait choix

[1] La préparation du chlorure double de platine et de potassium et celle de l'oxalate de peroxyde de fer ne peuvent être faites avec succès que dans un laboratoire; aussi les opérateurs dont les connaissances chimiques ne sont pas très étendues feront-ils bien de se procurer ces préparations toutes faites dans une fabrique de produits chimiques.

du bichlorure de platine qui se trouve partout dans le commerce.

La méthode la plus employée, qui consiste à obtenir ce sel double au moyen du bichlorure double de platine et de potassium et du chlorure de cuivre, a l'inconvénient de nécessiter deux opérations : en effet, il faut d'abord produire le double sel de chlore et séparer ensuite le chlorure double de platine et de potassium, du bichlorure de cuivre qui s'est formé.

Il semble plus avantageux de commencer par transformer le bichlorure de platine en protochlorure, et d'ajouter ensuite à ce dernier du chlorure de potassium pour en faire du protochlorure double de platine et de potassium.

La première opération se fait très facilement au moyen d'une réduction par l'acide sulfureux; voici le procédé que nous employons : on fait dissoudre 50^{gr} de bichlorure de platine dans 100^{cc} d'eau et on filtre la dissolution, si cela est nécessaire. On la chauffe ensuite au bain-marie à 100° C., et on y fait passer un courant rapide d'acide sulfureux gazeux et bien lavé. Au bout d'un instant, le liquide qui était d'un jaune intense, commence à rougir, ce qui montre qu'une grande partie du bichlorure de platine s'est déjà transformée en protochlorure.

De temps en temps, il faut prendre avec une baguette de verre une goutte de liquide, et voir si elle forme encore, avec une dissolution de chlorure d'ammonium, un précipité jaune de bichlorure double de platine et d'ammonium, caractéristique pour le bichlorure de platine.

La meilleure manière de faire cet essai consiste à déposer

d'abord, sur un verre de montre, une goutte de dissolution ammoniacale à laquelle on ajoute ensuite une goutte de la dissolution de platine. La plus ou moins grande quantité de précipité qui se produit permet de juger les progrès de la réduction. Quand on n'apercevra plus qu'une légère formation de chlorite de platine et d'ammonium, on devra modérer le courant de gaz pour ne pas troubler la fin de l'opération.

Enfin arrive le moment où il n'y a plus de précipité et où l'on n'en produit plus en frottant le verre de montre avec la baguette; il faut alors arrêter brusquement le courant, attendu que la transformation du chlorite est complète et que l'arrivée du gaz serait désormais nuisible puisqu'elle équivaudrait à une déperdition de platine. En effet, par suite de l'action trop prolongée de l'acide sulfureux, le chlorure donnerait naissance au sulfite de platine qui est un sel de platine irréductible par les sels organiques de protoxyde de fer.

En revanche, si l'on interrompait trop tôt le courant, il resterait dans le liquide du chlorite de platine qui, par la combinaison ultérieure de la dissolution de platine et du chlorure de potassium, se séparerait à l'état de chlorite de platine et de potassium insoluble.

La réduction de la dissolution du chlorite de platine par l'acide sulfureux exige la plus grande attention, surtout à la fin de l'opération; la solution obtenue par ce procédé est un mélange de chlorure de platine, d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique libre. Pour la convertir en protochlorure double de platine et de potassium, on la verse,

après refroidissement, dans un vase de porcelaine et on y ajoute, en l'agitant, une dissolution chaude de 25gr de chlorure de potassium ([1]) dans 50cc d'eau. Le protochlorure double de platine et de potassium se sépare sous forme de cristaux en poudre. On laisse refroidir pendant vingt-quatre heures, puis on filtre; les cristaux restent sur le filtre et la dissolution mère passe; on lave alors avec quelques gouttes d'eau et on procède ensuite à un autre lavage à l'alcool que l'on continue tant que le liquide employé à cet effet présente une réaction acide.

On étale les cristaux, ainsi lavés, sur du papier à filtrer et on les fait sécher en ayant soin de les tenir loin de la lumière; cette précaution est motivée par l'extrême facilité avec laquelle le sel de platine en repos dans l'alcool se réduit à la lumière.

Le sel ainsi obtenu est absolument pur et tout à fait apte à la production du liquide sensibilisateur; une nouvelle purification au moyen d'une seconde cristallisation serait complètement inutile.

Si l'on prend exactement les proportions indiquées ici, on ne retire réellement que 74gr à 75gr de sel double des 100gr de chlorure platinique ($PtCl^2, HCl + 3HO$), c'est-à-dire 93 pour 100 net, de la quantité théorique.

Nous ne dépouillons pas davantage la dissolution mère de platine et de potassium, mais nous l'employons avec les autres résidus de platine.

Avant d'acheter du chlorure de platine et de potassium,

([1]) L'excès de chlorure de potassium ajouté a pour but de rendre aussi complète que possible la séparation du sel double.

il faut le soumettre aux deux expériences suivantes :

1° Une partie de ce sel doit être complètement dissoute dans six parties d'eau froide.

2° La dissolution ainsi obtenue ne doit avoir aucune réaction acide.

Qu'il soit dissout ou non dans l'eau, le chlorure de platine et de potassium n'éprouve aucune modification sous l'influence de l'air et de la lumière ; sa conservation n'exige donc pas de précaution.

Pour obtenir des platinotypies, on emploie une dissolution, contenant une partie de sel pour six d'eau, qui peut être préparée longtemps à l'avance. Nous l'appelons *dissolution normale de platine*.

Préparation de la dissolution d'oxalate de peroxyde de fer.

La préparation de cette dissolution exige les opérations suivantes :

1° Préparation de l'hydrate d'oxyde de fer.
2° Dissolution de l'hydrate d'oxyde de fer dans l'acide oxalique.
3° Détermination de la quantité de fer et d'acide oxalique.
4° Dilution et oxydation de la dissolution.

La préparation de l'hydrate d'oxyde de fer est universellement connue ; nous nous contenterons de la rappeler brièvement pour que notre exposé soit complet : on fait dissoudre 500gr de chlorure ferrique dans 5 à 6 litres d'eau, on fait bouillir la dissolution et on y verse une

dissolution de soude jusqu'à ce que le mélange produise des effets franchement alcalins sur le papier de tournesol. On emploie à cet effet environ 250gr de soude caustique.

On décante ce précipité, on le lave à l'eau chaude jusqu'à ce que cette eau n'aie plus aucune réaction alcaline, et on le presse ensuite dans un linge pour le débarrasser de la plus grande partie de son eau.

L'hydrate d'oxyde de fer ainsi obtenu sera alors mélangé avec 200gr d'acide oxalique pur, cristallisé, et on abandonnera la mixture à elle-même pendant quelques jours, en ayant soin de la maintenir, loin de la lumière, à une température de 30° C. au plus; c'est ainsi qu'aura lieu la formation de l'oxalate de peroxyde de fer.

Nous croyons pouvoir recommander, à l'exclusion de tout autre, ce procédé qui consiste à exposer le liquide à une température élevée, attendu que nous avons constaté la réussite d'une réduction partielle d'oxalate de fer après l'avoir soumis pendant plus d'une heure à une température de 50° à 60° C.

Au commencement, la dissolution est franchement verte; elle tourne au jaune vert à mesure que la digestion s'effectue, et finit par être d'un vert tirant sur le brun.

A ce moment, on retire par filtration le reste de l'oxyde de fer qui n'est pas dissout, et on soumet le liquide a une analyse de chimie quantitative [1].

[1] A cet effet, on mesure quelques centimètres cubes de la dissolution, on détermine la proportion de l'acide oxalique au moyen du permanganate de potasse et, après une réduction par le zinc, on détermine aussi le fer. On peut aussi, et ce procédé semble même plus

Bien que la détermination des quantités de fer et d'acide oxalique appartienne aux plus simples travaux analytiques, nous nous efforcions, lors de nos premiers essais, de l'éviter. Mais, en poursuivant le cours de nos recherches, nous avons acquis la certitude que la connaissance de ces proportions était d'une utilité incontestable pour la réussite du procédé au platine.

De plus, comme l'oxalate de fer ne se présente pas sous une forme fixe, d'une consistance toujours la même, comme il ne peut pas non plus être remplacé par un autre sel de fer, il n'y a pas d'autre moyen que de déterminer analytiquement le contenu de la dissolution, et de la délayer ensuite selon la proportion indiquée.

Remarquons, d'ailleurs, que l'on peut préparer en une fois une aussi grande quantité de dissolution que l'on veut, et que, par conséquent, on peut en garder en réserve.

Les résultats de l'analyse conduisent à regarder la quantité d'oxalate de peroxyde de fer contenue dans les 100^{cc} de la dissolution comme constituant un faible excès d'acide oxalique. On dilue la dissolution en y versant de l'eau distillée dans une proportion telle que l'on ait 20^{gr} d'oxalate de peroxyde de fer pour 100^{cc}, et on y ajoute ensuite une quantité d'acide oxalique pur, cristallisé, telle que (en comprenant celui qui se trouve déjà en liberté dans la dissolution), cet acide s'élève à une quantité de 6 à 8 pour 100 de l'oxalate de peroxyde de fer.

avantageux, doser le fer, en poids, dans une quantité déterminée de liquide, en même temps que l'on brûle, au moyen de l'acide azotique, la base organique, enfin, on pèse l'oxyde de fer restant.

Avant d'acheter une dissolution de fer toute préparée, il faut la soumettre aux essais suivants : traitée par le cyanoferrure de potassium (sel alcalin rouge sang) elle ne doit pas se colorer en bleu; de plus, étendue de sa dixième partie d'eau et bouillie, elle ne doit pas se troubler. La première réaction indique l'absence de sels de fer, la seconde, l'absence d'oxalate de peroxyde de fer basique.

Pour introduire dans la dissolution sensibilisatrice le chlorate de potasse dont on a parfois besoin, on fera bien de mettre de côté, pour s'en servir à l'occasion, une dissolution de fer mélangée de chlorate; on la prépare en mélangeant une quantité de chlorate de potasse telle que, pour 100^{cc} de liquide, il y ait $0^{gr},4$ de sel (dissolution normale de chlorate de fer).

Il faut avoir soin de tenir ces deux dissolutions dans l'obscurité la plus complète.

Préparation de la dissolution sensibilisatrice.

Le liquide sensibilisateur est préparé au moyen d'un mélange des dissolutions de platine et de fer que l'on étend, s'il en est besoin, avec de l'eau.

Nous conseillons d'employer, pour la préparation de la dissolution normale, les proportions suivantes :

Dissolution de platine..............	24^{cc}
Dissolution de fer..................	22
Eau (1).............................	4

(1) Pour étendre les dissolutions, il faut se servir exclusivement d'eau distillée; l'emploi de l'eau ordinaire occasionnerait un trouble causé par la formation de l'oxalate de chaux.

Cette dissolution donne des teintes douces et des noirs très intenses.

Pour donner aux épreuves un peu plus de brillant, nous employons les proportions suivantes :

Dissolution de platine	24^{cc}
Dissolution de fer	18
Dissolution de chlorate de fer	4
Eau	4

Pour obtenir des résultats comparables à ceux que donne le procédé à l'argent, on se servira du mélange suivant :

Dissolution de platine	24^{cc}
Dissolution de fer	14
Dissolution de chlorate de fer	8
Eau	4

Pour les négatifs très faibles, les reproductions, etc.

Dissolution de platine	24^{cc}
Dissolution de chlorate de fer	22
Eau	4

Si l'on veut avoir des épreuves qui ne soient pas complètement noires pour les reproductions de dessins au crayon, par exemple, on peut étendre les dissolutions indiquées en leur ajoutant moitié ou totalité de leur volume d'eau. Si l'on veut appliquer ces dissolutions sur des surfaces très peu absorbantes, par exemple sur du papier très fortement collé et satiné, on fera bien de ne pas y mettre d'eau du tout.

Application de la dissolution de platine et de fer sur le papier.

Pour éviter que le papier n'absorbe trop complètement la dissolution sensibilisatrice, il faut le maintenir à un certain degré d'humidité ; par conséquent, si le temps est sec, on aura soin de conserver ce papier dans un endroit humide, dans une cave, par exemple.

Avant de commencer l'opération, il faut mesurer une certaine quantité de l'un des mélanges mentionnés plus haut, proportionnelle à l'étendue de la surface à sensibiliser [1]. Pour enduire le papier de ce mélange, il suffira de le fixer, au moyen de deux punaises, sur une planchette propre et unie, recouverte d'un papier que l'on aura soin de changer fréquemment ; on devra éviter avec soin tout contact entre la solution sensibilisatrice et les points d'attache, car il pourrait en résulter une altération quelconque du liquide.

On verse la dissolution de platine et de fer dans une petite soucoupe peu profonde, et, avec un pinceau mou en forme de brosse, monté sur bois, on l'étend bien également sur le papier ; il faut avoir soin de passer très dou-

[1] En nous conformant aux proportions de sels de platine et de fer indiquées dans la *Partie théorique* comme devant être appliquées sur une surface de 1000^{cq}, nous employons 10^{cc} de l'un des mélanges (étendus) indiqués plus haut, pour une feuille de papier mesurant 0^{m},50 sur 0^{m},66, soit 3300^{cq}. Par conséquent, pour une feuille de papier de 100^{cq} de surface, on aura 30^{cc} de la dissolution sensibilisatrice, c'est à dire 0^{gr},029 d'oxalate de fer, et 0^{gr},034 de chlorure de platine et de potassium.

cement [1] le pinceau sur le papier, de tous les côtés, jusqu'à ce que la totalité de la surface soit également imprégnée de la dissolution et qu'elle soit bien unie partout, sans présenter de raies; pour égaliser la couche de liquide, nous nous servons ensuite d'un pinceau rond, également monté sur bois.

La feuille ainsi préparée sera suspendue, avec des pinces ou des épingles, dans une chambre obscure, et, *dès que l'humidité apparente de la surface aura disparu,* il faudra avoir soin de la faire sécher rapidement en l'exposant à une chaleur de 30° à 40°C. dans le voisinage d'un poêle, ou dans une boîte à sécher.

Cette opération exige beaucoup de soin, car il suffit de quelques instants d'inattention pendant le séchage pour compromettre le résultat. Si la chaleur est trop forte, le papier sèche trop rapidement, le liquide sensibilisateur reste à la surface du papier, et, au développement, l'image vient mal. Si, au contraire, le séchage est trop lent à s'opérer, le liquide sensibilisateur pénétrera trop avant dans le papier, et l'image viendra floue, sans ombres vigoureuses; on peut ne pas se départir de cette règle, que le séchage — à partir du moment où la dissolution a été appliquée sur le papier — ne doit pas durer plus de dix minutes.

La température qui doit régner pendant le séchage ne doit pas dépasser les limites que nous avons indiquées,

(1) Si l'on frottait trop fortement avec le pinceau, l'homogénéité de la couche en souffrirait, surtout si l'on se servait de papier non lisse; dans ce cas, les demi-tons des images affecteraient une coloration grisâtre.

sans quoi l'on verrait se produire une réduction partielle du sel de fer, même en dehors de toute action de la lumière.

Il faut laver dans de l'eau distillée, tous les quarts d'heure, le pinceau dont on se sert pour étendre le liquide ; comme cette opération a lieu dans une demi-obscurité et que le pinceau reste quelque peu exposé à la lumière, il se produit une légère réduction de l'oxalate de peroxyde de fer qu'elle a absorbé. De plus, il ne faut pas oublier que la dissolution sensibilisatrice se décompose peu à peu, même quand on a soin de la tenir loin de la lumière. Si l'on se servait trop longtemps du pinceau sans le laver, l'oxalate de peroxyde de fer finirait par tomber sur le papier, ce qui occasionnerait, sur les images développées, des taches et des raies.

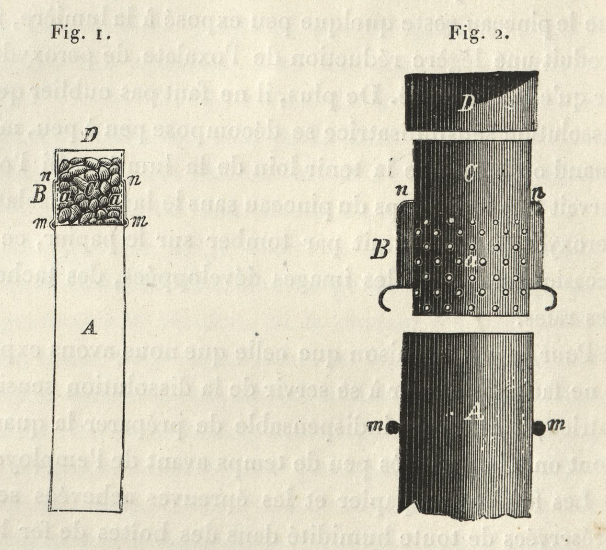
Pour la même raison que celle que nous avons exposée il ne faut pas tarder à se servir de la dissolution sensibilisatrice; il est donc indispensable de préparer la quantité dont on a besoin très peu de temps avant de l'employer.

Les feuilles de papier et les épreuves achevées seront préservées de toute humidité dans des boîtes de fer blanc contenant du chlorure de calcium. Les *fig.* 1 et 2 font comprendre la structure de ces boîtes : l'espace A est destiné à recevoir les papiers; le couvercle B se compose de deux parties : la partie inférieure C, que l'on applique sur la boîte, contient le compartiment *a*, qui est percé de trous, comme une passoire, et dans lequel se trouve le chlorure de calcium, absolument sec et enveloppé dans un morceau d'organdi ; la partie supérieure D sert à fer-

mer le compartiment *a*. Si l'on a affaire à des locaux humides, il sera bon de recouvrir les joints *m*, *n*, d'anneaux en caoutchouc pour les préserver de l'air extérieur.

On fera bien de s'assurer de temps en temps de l'état du chlorure de calcium et de le remplacer dès qu'il sera humide.

Fig. 1. Fig. 2.



En faisant chauffer dans un récipient de fer le chlorure de calcium humide, on lui retirera son eau et il recouvrera ses qualités.

La sécheresse absolue du papier avant, pendant et après le tirage, est une condition *sine quâ non* pour obtenir de bons résultats. Les papiers, qu'une réduction plus ou moins complète de sels ferriques rendrait humides, ne permettraient d'obtenir que des images floues et voilées.

De plus, la sensibilité de semblables papiers est beaucoup plus faible. Aussi est-il prudent de placer, dans le châssis, derrière le papier sensibilisé, un morceau de caoutchouc, qui le protègera contre l'influence de l'air ambiant pendant la durée du tirage. Dans certains cas, on fera même bien, si la température est humide, de sécher, dans un endroit chaud, le bourrelet, avant de garnir le châssis.

Tirage des épreuves.

Le tirage des épreuves au platine exige plus d'attention que celui des épreuves à l'argent; en effet, tout en étant appréciable, l'action de la lumière sur elles est plus difficilement visible; il faut, avant tout, s'habituer à juger les progrès de l'opération, ce qui est facile au bout de quelques essais. Sous l'action de la lumière, le jaune du papier devient brun; une plus longue exposition lui fait prendre une teinte plus claire (presque orangée), de sorte que les ombres les plus épaisses paraissent souvent plus lumineuses que les demi-tons un peu sombres.

On conçoit qu'il soit impossible de donner des règles exactes sur le plus ou moins de durée du tirage qui dépend de l'intensité des négatifs et varie avec les circonstances d'éclairage. Mais, ce qu'il est permis d'avancer sans crainte d'être démenti, c'est que le papier au platine est au moins trois fois plus sensible à la lumière que le papier à l'argent; nous ajouterons que cette propriété est encore plus développée par un temps couvert que sous un ciel clair. Cela provient peut-être de ce que l'oxalate de

peroxyde de fer est fortement impressionné par les rayons peu réfrangibles du spectre. En avril, par un temps clair, il nous a fallu de vingt à vingt-cinq minutes pour obtenir une épreuve d'un bon négatif de portrait, d'une intensité moyenne; quinze minutes suffisent pour un négatif moins accentué. Comme nous l'avons déjà dit pour le papier sensibilisé, on devra conserver dans une boîte contenant du chlorure de calcium les images que l'on ne voudra pas développer immédiatement.

Développement des épreuves.

Pour développer, on se sert d'une dissolution saturée d'oxalate de potasse, acidulée d'acide oxalique ([1]), que l'on porte à une température de 80° à 85° C. ([2]). Pour chauffer la dissolution, on peut se servir d'un ballon de verre ou d'un vase de fer émaillé. Mais, dans ce cas, on ne peut développer que des images petites et en petit nombre, en versant la dissolution chaude dans une cuvette; ce mode d'opération est impraticable s'il s'agit de développer des images plus grandes ou plus nombreuses, car on refroidit la dissolution en la versant, et l'on serait obligé de la réchauffer continuellement.

On fera bien, dans ce cas, de se servir de récipients en fer émaillé, plats, ou mieux en forme de gouttière, de la même largeur que les images et que l'on baignera dans

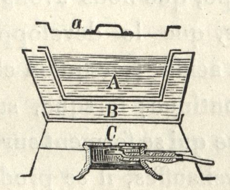
([1]) Sur la nécessité d'une réaction acide de la dissolution d'oxalate, consulter la *Partie théorique*.

([2]) La *Partie théorique* donne l'indication de quelques autres bonnes solutions développatrices.

l'eau. Nous donnons ici (*fig.* 3) la coupe d'un vase à développement. La solution d'oxalate est contenue dans un vase émaillé A, le couvercle *a* est en zinc ; B est un vase en zinc, à double fond, qui joue le rôle de bain d'eau, enfin C est une flamme de gaz ou d'esprit de vin.

On remplit d'eau chaude le vase B, au moyen d'un tuyau placé au bord supérieur ; puis on verse dans le réservoir A la dissolution d'oxalate également chauffée.

Fig. 3.



Grâce à la flamme *c*, placée au-dessous du récipient, il est facile de maintenir cette dissolution à la température voulue. Quand on veut procéder au développement, on enlève le couvercle *a*, on saisit (l'une après l'autre) chaque image en la tenant par les deux côtés opposés, et on la fait lentement passer à travers la dissolution ([1]). Le développement se produit instantanément et les images passent du noir au brun foncé.

Il peut arriver que certaines parties de l'image n'aient pas été mises en contact avec la solution d'oxalate, soit parce que des bulles d'air ont adhéré au papier, soit pour

([1]) Les opérateurs feront bien, pour garantir leurs mains du contact de la solution sensibilisatrice, de saisir les images (du côté où on les plonge) avec des pinces de corne ou d'os.

quelque autre cause ; dans ce cas, il faudra faire passer les images une seconde fois à travers la dissolution. Si l'on craint d'avoir soumis les épreuves à un tirage trop long, on pourra faire usage d'une dissolution d'oxalate un peu refroidie ; toutefois, la solution chaude sera toujours préférable. Si l'insolation n'a pas été suffisante, on pourra dépasser la température de 80° ; il nous est même arrivé de développer au moyen de dissolutions bouillantes.

En terminant, nous rappelons une fois de plus à nos lecteurs ce principe, que nous avons déjà énoncé dans la *Partie théorique,* que le développateur doit toujours avoir une réaction acide. Lorsqu'on chauffe la dissolution d'une manière continue ; lorsque, surtout, les cristaux d'oxalate de potasse qui se forment sur le bord du récipient viennent à être surchauffés, il se produit, par suite d'une décomposition partielle de cet oxalate, du carbonate de potasse, de sorte que, dans certains cas, la dissolution développatrice peut acquérir des principes alcalins. Il est donc indispensable de s'assurer, de temps en temps, de l'état de la dissolution au moyen du papier de tournesol, et de l'aciduler avec de l'acide oxalique quand il en est besoin.

Le développateur dont on a fait usage est reversé dans une bouteille ; il peut servir indéfiniment ; on remplace l'eau au fur et à mesure qu'elle se vaporise, et on ajoute une dissolution froide d'oxalate de potasse aussi souvent qu'il est nécessaire.

Achèvement des épreuves.

Après avoir été développées, les épreuves sont plongées dans une dissolution de :

Acide chlorhydrique....................	1cc
Eau..................................	80

et doivent y demeurer jusqu'à ce que le sel de fer que contient encore le papier soit complètement disparu.

Cette dissolution d'acide chlorhydrique doit être renouvelée tant qu'elle se colore en jaune (deux ou trois fois). D'habitude, nous la changeons trois fois et nous laissons les épreuves séjourner dix minutes dans chaque dissolution. Enfin, on place les épreuves dans une cuvette pleine d'eau et on les lave pour les débarrasser de l'acide chlorhydrique ; un lavage de dix à quinze minutes dans de l'eau renouvelée plusieurs fois suffira parfaitement.

S'il restait un peu d'acide chlorhydrique dans le papier, sa présence serait sans aucun danger pour les épreuves, mais, avec le temps, elle pourrait occasionner l'altération du papier. Pour s'assurer de sa complète disparition, on pourra se servir de papier de tournesol et voir si le dernier lavage n'a plus d'action sur lui.

Après le lavage, les épreuves sont séchées par le procédé connu ; on peut, si l'on veut, les étendre sur du carton. Quant aux épreuves sur papier lisse, elles subissent, en dernier lieu, un satinage qui leur donne un brillant destiné à renforcer leur ton.

Les épreuves sur bois ou sur étoffes sont traitées comme les épreuves sur papier. Les feuilles de bois imbibées de dissolution sensibilisatrice joueraient certainement quand on les expose à la chaleur pour les sécher ; aussi sera-t-il bon de les fixer avec de petites pointes sur une planche plus épaisse. Quant aux étoffes, on pourra les tendre, pour les sécher, sur des châssis en bois, après qu'elles auront été imbibées de la dissolution sensibilisatrice.

Rappelons une dernière fois que les épreuves sur platine, humides, ont un éclat et une transparence qu'elles perdent en séchant. Une épreuve qui semblerait être, au développement (par conséquent quand elle est humide), dans d'excellentes conditions de tirage, serait trop sombre une fois séchée.

Retouche des épreuves.

Les épreuves au platine n'ont pas une surface unie comme les épreuves à l'albumine ; aussi est-il facile de les retoucher à l'aide de couleurs ou du crayon, et même, si on le désire, de peindre ou de dessiner sur leur surface comme sur du papier ordinaire.

Grâce à leur fixité et à l'absence des principes qui, dans les épreuves à l'argent, pourraient attaquer la couleur, ces épreuves échappent à l'inconvénient que présentent toujours les épreuves à l'argent ; chez celles-ci, les surcharges de couleur ou de crayon ne tardent pas à affecter une tonalité différente de celle de l'épreuve primitive, ce qui produit un effet des plus désagréables.

La plupart des papiers se prêtent aux divers procédés de retouche; le plus souvent, on emploie des papiers faiblement collés (ceux dont on s'est servi au début pour tirer les épreuves à l'argent) et que l'on traite ainsi qu'il vient d'être dit, par une dissolution chaude d'oxalate, puis par de l'acide chlorhydrique étendu. Cette sorte de papier demande à être baignée, après lavage, dans une dissolution froide, saturée d'alun; on lui fait subir ensuite un second lavage avant de le sécher; ce dernier lavage n'est pas indispensable.

Des différents insuccès qui peuvent survenir pendant les opérations; moyens d'y remédier.

1. Les épreuves sont vigoureuses, mais plus ou moins voilées.

a. Pendant la sensibilisation ou pendant les manipulations nécessitées par le tirage, le papier a été exposé à la lumière.

La sensibilisation exige une lumière voilée; le séchage doit avoir lieu dans l'obscurité ou à la lumière d'une lampe. De même, en suivant les progrès du tirage ou en disposant les châssis, on aura soin d'éviter un éclairage trop vif.

b. Le séchage a eu lieu à une température trop élevée; cette température ne doit pas dépasser 40°C.

c. La dissolution de fer est gâtée.

La dissolution de fer doit être tenue à l'abri de la lumière, et renfermée, autant que possible, dans un récipient de verre noir. Si l'on a quelques doutes sur la pureté de la dissolution, on fera bien de s'assurer qu'elle ne contient pas de protoxyde (au moyen du prussiate rouge de potasse); si la dissolution ne contient pas de traces de protoxyde, une addition de chlorate de potasse permettra de s'en servir de nouveau. A cet effet, on ajoutera quelques centimètres cubes de dissolution normale de chlorate de fer pour 100^{cc} de la dissolution de fer, et l'on s'assurera que celle-ci a recouvré son ancienne action sur le papier.

d. L'insolation a été trop longue.

On exposera moins longtemps, et on emploiera un développateur plus froid pour les épreuves qui n'ont pas encore été développées.

2. Au développement, les images semblent floues.

a. Le papier est devenu humide.

On le conservera dans une boîte contenant du chlorure de calcium, même après le tirage, si le développement n'est pas terminé.

b. Le papier est trop vieux.

Le papier peut se conserver pendant six ou huit semaines, et même plus longtemps quand on en prend soin. Après ce laps de temps, il éprouve une certaine modification, même s'il est tenu dans l'obscurité, et les épreuves qu'il produira seront floues, ou même voilées. La sensibilisation du papier n'étant ni longue ni difficile, nous conseillerons

de ne jamais en préparer pour plus de trois à quatre semaines à l'avance.

c. Les négatifs sont flous.

On mettra plus de chlorate de potasse dans la dissolution sensibilisatrice.

3. Au développement, les épreuves semblent vigoureuses, mais, après le lavage, elles deviennent ternes.

a. Le papier est trop peu collé, et les images pénètrent à l'intérieur.

Pour les papiers peu collés, on devra prendre des dissolutions de gélatine ou d'arrowroot plus concentrées.

b. Le séchage a été trop long.

Le séchage doit durer dix minutes au maximum; s'il se prolonge plus longtemps, la dissolution sensibilisatrice pénètre trop profondément le papier.

4. Les parties blanches de l'épreuve affectent, après le séchage, une teinte plus ou moins jaunâtre. Dans ce cas, se reporter à ce qui a été dit à ce sujet.

a. La dissolution sensibilisatrice ou le développateur n'est pas assez acide.

b. Le lavage des épreuves à l'acide chlorhydrique est insuffisant.

Les lavages à l'acide chlorhydrique doivent être répétés jusqu'à ce que le liquide ne se teinte plus en jaune au bout de dix minutes d'immersion de l'épreuve.

c. Le papier, teinté en bleu d'outre-mer, aura jauni sous l'action de l'acide chlorhydrique.

Avant d'employer un papier, il faudra s'assurer que sa couleur n'est pas attaquée par la dissolution d'oxalate ou par l'acide chlorhydrique dilué.

5. Les épreuves semblent dures.

a. L'exposition a été trop courte.

b. La dissolution sensibilisatrice contient trop de chlorate.

6. Les épreuves sont tachées ou rayées.

a. On s'est servi de pinceaux malpropres; on a touché le papier avec des mains sales; les plaques de verre ou les récipients ne sont pas nets.

7. Il y a des points noirs.

a. Ces points noirs proviennent de parcelles métalliques qui se trouvent dans le papier et amènent une réduction de platine.

b. Il peuvent aussi être causés par des impuretés insolubles contenues dans le chlorure double de platine et de potassium; le noyau de ces points est noir, suivi d'une sorte de queue plus claire. Dans ce cas, il faudra filtrer la dissolution sensibilisatrice.

Utilisation des déchets.

Le platine étant d'un prix très élevé, il sera toujours avantageux de recueillir tous les déchets produits pendant

l'opération, ainsi que tous les résidus, pour les convertir de nouveau en platine.

UTILISATION DES ANCIENS DÉVELOPPATEURS.

Grâce aux divers procédés employés à cet effet, le même développateur peut servir pendant longtemps.

Tout d'abord, si le développateur est surchargé de sels de fer au point que ceux-ci se cristallisent, ou que la couleur du liquide devienne jaune foncé, on fera bien d'employer une nouvelle dissolution développatrice.

Ces anciennes dissolutions peuvent être utilisées de la façon suivante :

On mélange la dissolution avec environ son quart d'une dissolution de sulfate ferreux, et on fait chauffer le mélange jusqu'à ébullition, dans un vase de porcelaine. Le platine se sépare alors, à l'état métallique, et est filtré. Ce qui reste au filtrage est une dissolution d'oxalate de protoxyde de fer, et est traité comme les anciens révélateurs au fer, provenant du développement des négatifs, de façon à en faire de l'oxalate de potasse.

UTILISATION DES DÉCHETS DE PAPIER AU PLATINE, DES ÉPREUVES MANQUÉES, ETC.

Tous les fragments de papier, d'étoffe, de flanelle, sur lesquels se trouvent des sels de platine ou du platine métallique, devront être recueillis avec soin, et réduits en cendre quand on en aura réuni une quantité suffisante.

La cendre de ces déchets devra être délayée avec un

mélange contenant trois parties d'acide chlorhydrique concentré pour une partie d'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il se forme une bouillie claire que l'on fera digérer pendant quelques heures à une chaleur de 50° à 70°. Au bout de ce temps, on étend la bouillie dans son volume d'eau, on décante, et la partie qui n'a pas été dissoute est lavée à l'eau.

Le platine contenu dans le résidu de la filtration et dans l'eau du lavage devient du chlorure de platine et d'ammonium, par l'addition de l'ammoniaque, et ce bichlorure redevient du platine métallique sous l'action de la chaleur.

UTILISATION DES RÉSIDUS
DE LA DISSOLUTION SENSIBILISATRICE.

Ces résidus, ainsi que les dissolutions contenant du platine, seront mélangés avec le produit de la filtration contenant du bichlorure de platine (que l'on aura obtenu en agissant selon la deuxième méthode que nous venons d'indiquer et traités en même temps que ce bichlorure de platine.

On fera digérer, dans de l'acide chlorhydrique chaud concentré, le platine métallique obtenu au moyen des procédés décrits plus haut, pour faire disparaître les dernières traces de fer; ensuite, on le transformera en bichlorure de platine en le traitant par l'eau régale, selon le procédé connu.

Supériorité du procédé au platine.

Les principaux avantages de ce procédé sont les suivants :

1° L'extrême simplicité des manipulations qui sont plus faciles et plus rapides que celles de tous les autres procédés ;

2° Sa grande sensibilité, sur laquelle nous avons déjà insisté ;

3° L'inaltérabilité absolue des épreuves ;

4° Le caractère particulier de ces épreuves qui, au point de vue artistique, ont plus de valeur que les épreuves à l'argent.

L'extrême sensibilité du procédé au platine permet d'obtenir trois ou quatre fois plus d'épreuves que le procédé à l'argent dans le même laps de temps. Cet avantage est surtout précieux, comme nous l'avons déjà remarqué, lorsque le temps est couvert, et principalement pendant l'hiver, alors qu'il est impossible de faire des tirages.

Les épreuves une fois tirées, il suffit d'une demi-heure pour les terminer complètement et pour les coller sur carton. Les épreuves à l'argent ont besoin de subir un lavage prolongé, un virage, d'être fixées, puis lavées encore ; elles exigent, de la part de l'opérateur, beaucoup de soins, d'attention, sous peine de n'obtenir que des résultats inacceptables ; au contraire, il ne faut qu'un peu d'attention pour arriver à produire, avec le procédé au platine, d'excellentes épreuves.

La seule opération qui, dans le procédé au platine, nécessite un certain soin, est la sensibilisation; on voit que nous sommes loin des longs et difficiles travaux qu'exige le procédé à l'argent pour donner des épreuves qui ne peuvent être que de peu de durée.

De plus, il ne faut pas perdre de vue qu'un seul instant d'inattention pendant le lavage des épreuves à l'argent occasionne leur détérioration à bref délai; il n'en est pas de même du procédé au platine dont l'application souffre, sans aucun inconvénient, des négligences qui compromettraient le succès d'épreuves obtenues par l'autre procédé; dès lors, il est impossible d'hésiter à reconnaître la supériorité du procédé au platine.

Ajoutons que les épreuves à l'argent, celles mêmes qui sont tirées avec le plus de soin, pâlissent avec le temps et que les couches très minces d'or et d'argent ne peuvent résister aux lavages auxquels on est forcé de procéder. Le platine, tout au contraire, est le métal le plus capable de résister à tous les agents et les images qu'il permet d'obtenir, sont incontestablement celles qui jouissent de la plus grande inaltérabilité. Nos expériences nous ont permis de constater maintes fois la résistance du platine à l'acide chlorhydrique, aux mélanges d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, et même aux dissolutions de chlorure de chaux; l'eau régale seule peut attaquer les épreuves (tout en détériorant le papier) alors que l'action exercée sur elles par l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'ammoniaque, la potasse hydratée à l'état liquide, le cyanure de potassium, etc., etc., est absolument nulle.

Nous avons grand'peine à comprendre comment Monckhoven [1] a pu avancer que les épreuves sur platine sont aussi peu durables que les épreuves à l'argent et donner pour raison de cette assertion que le platine était attaquable par les combinaisons d'acide sulfurique et de chlore contenues dans l'atmosphère.

La conclusion de Monckhoven nous semble absolument forcée; en effet, il est hors de doute que la résistance du platine à toute action chimique est incomparablement plus grande que celle de l'or.

Tandis que ce métal [2] est assez facilement attaqué par le chlore, même à l'état gazeux, par les dissolutions renfermant de l'iode et du brome, et même qu'il est dissous par les dissolutions (étendues d'eau) de chlorure de sodium, de salpêtre, d'alun, le platine n'est pas attaqué par le chlore anhydre liquide; l'éponge de platine résiste presque absolument à un courant de chlore à 200°C. Cette remarquable inaltérabilité du platine métallique, même à l'état très divisé, est bien faite pour donner la certitude que les platinotypies sont absolument insensibles à l'action des faibles traces de chlorure de sodium et d'acide sulfurique contenues dans l'atmosphère.

Le ton des épreuves de platine est d'un beau noir ou d'un brun sépia, selon que le papier a été préparé avec de la gélatine ou de l'arrowroot. Les ombres sont veloutées,

(1) *Bulletin de l'Association belge de Photographie*, 6me année, page 335.

(2) *Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie*, Vol. III, p. 1007 et 1068.

les nuances très fondues, les parties lumineuses très claires. Le papier rêche est sans éclat et donne aux épreuves l'apparence d'eaux-fortes ; le papier uni reçoit au satinage un éclat adouci qui fait ressortir les détails avec plus de netteté.

La caractéristique des épreuves au platine est une grande puissance de profondeur dans les ombres que l'application d'une couche d'albumine peut seule donner aux épreuves à l'argent.

Nous croyons ce procédé appelé à réussir; ce n'est pas à dire pour cela que nous le pensions destiné à détrôner le procédé à l'argent, car celui-ci a pour lui la facilité avec laquelle on peut suivre la venue des images, et surtout le goût avéré du public pour l'éclat et la couleur des épreuves qu'il permet d'obtenir ; en revanche, pour obtenir certains résultats tels que les agrandissements, les reproductions et les copies d'après les négatifs de paysages, nous croyons le procédé au platine supérieur à l'autre. C'est surtout aux amateurs qu'il est destiné à rendre d'inappréciables services par sa simplicité, sa rapidité, et par le petit nombre d'instruments que nécessite son emploi.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

Partie théorique.

Partie pratique.

Paris. — Imp. Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins. 55.

PAPIER DE RIVES

PROPRE

AUX PRÉPARATIONS PLATINOTYPIQUES.

ERRATA.

	Au lieu de :	*Il faut lire :*
Page 11, l. 22	donnaient naissance à des tons noirs, alcalins et bruns	donnaient naissance à des tons noirs ou bruns.
Page 25, l. 24	une dissolution de seignette	une dissolution de sel de Seignette.
Page 30, l. 11	la décomposition du carbone en acide carbonique	la transformation du carbone en acide carbonique.
Page 30, l. 24	oxalate de perchlorure de fer	oxalate de peroxyde de fer.
Page 37, l. 5	et le sel double de platine et de brome	et le bromure de platine.
Page 37 (*Note*)	analogue au bichlorure de platine et d'hydrogène	analogue au bichlorure de platine et d'acide chlorhydrique.
Page 41, l. 22	sel de seignette	sel de Seignette.
Page 41, l. 24	succinate de protoxyde de sodium	succinate de soude.
Page 42, l. 16	sel de seignette	sel de Seignette.
Page 61, l. 4	au moyen du bichlorure double de platine et de potassium et du chlorure de cuivre	au moyen du bichlorure double de platine et de potassium et du protochlorure de cuivre.
Page 62, l. 5	qu'une légère formation de chlorite de platine et d'ammonium	qu'une légère formation de chlorure de platine et d'ammonium.
Page 67, l. 2	traitée par le cyanoferrure de potassium	traitée par le cyanoferride de potassium.
Page 67, l. 6	La première réaction indique l'absence de sels de fer	La première réaction indique l'absence d'un sel de protoxyde de fer.
Page 78, l. 9	que les épreuves sur platine	que les épreuves faites avec le platine.

Paris. — Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.